



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TRABAJO FIN DE ESTUDIOS

Título

Estudio de la evolución temporal de la contaminación por plaguicidas en aguas naturales de zonas vitícolas ubicadas en la subzona de Rioja Alta.

Autor/es

PEDRO VILLALTA VILLALTA

Director/es

MARÍA SOLEDAD ANDRADES RODRÍGUEZ y ELISEO HERRERO
HERNÁNDEZ ,

Facultad

Facultad de Ciencia y Tecnología

Titulación

Grado en Enología

Departamento

AGRICULTURA Y ALIMENTACIÓN

Curso académico

2018-19



Estudio de la evolución temporal de la contaminación por plaguicidas en aguas naturales de zonas vitícolas ubicadas en la subzona de Rioja Alta., de PEDRO VILLALTA VILLALTA

(publicada por la Universidad de La Rioja) se difunde bajo una Licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 Unported. Permisos que vayan más allá de lo cubierto por esta licencia pueden solicitarse a los titulares del copyright.



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

Facultad de Ciencia y Tecnología

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Enología

**Estudio de la evolución temporal de la contaminación por
plaguicidas en aguas naturales de zonas vitícolas ubicadas
en la subzona de Rioja Alta**

**(Study of the temporary evolution of contamination by
pesticides in natural waters of vital areas located in the
High Rioja subzone)**

Realizado por:

Pedro Villalta Villalta

Tutelado por:

María Soledad Andrades Rodríguez

Eliseo Herrero Hernández

Logroño, a 26 de Junio de 2019

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mi tutora María Soledad Andrades Rodríguez, Profesora Titular del Departamento de Agricultura y Alimentación de la Universidad de La Rioja por darme la oportunidad y ofrecerme los medios para la realización de este trabajo.

En segundo lugar, quiero agradecer a mi tutor Eliseo Herrero Hernández, miembro del Departamento de Procesos de Degradación del Medio Ambiente y su Recuperación, del Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Salamanca (IRNASA-CSIC) por la dirección y ayuda en todo momento en la realización del trabajo.

En tercer lugar, quiero dar las gracias a mi compañero y amigo Alain Quintana Gento, ya que sin él no hubiese podido realizar el muestreo. Dar las gracias a todas las personas que me facilitaron el muestreo de las aguas en los pozos privados (Bodegas Muga, Isaac Balda) y también a las personas que me ayudaron a localizar los puntos de muestreo.

En cuarto lugar, a la D.O. Ca. Rioja por facilitarme la información necesaria para la realización del trabajo.

Por último, a mis padres y mis hermanas, por su apoyo continuo en la realización de este trabajo durante estos tres años.

RESUMEN

El uso de pesticidas en la D.O. Ca. Rioja (España) en general y en Rioja Alta en particular es alto en el cultivo del viñedo y los datos sobre su concentración en aguas naturales son escasos.

El objetivo de este trabajo fue evaluar la presencia de los principales pesticidas utilizados en la zona en aguas naturales y comparar las concentraciones encontradas con las de un estudio previo sobre el mismo tema llevado a cabo en 2011. Se utilizó un método analítico multiresiduo, previamente desarrollado, basado en la extracción en fase sólida (SPE) seguido de un análisis por cromatografía líquida con detección mediante espectrometría de masas (LC-MS) para la determinación y cuantificación de los pesticidas seleccionados en aguas naturales de acuerdo a los niveles exigidos por la legislación de la UE ($0.1 \mu\text{g L}^{-1}$).

Se evaluaron y cuantificaron 51 compuestos, incluidos 11 de sus productos de degradación, en 19 muestras de aguas superficiales y subterráneas de la subzona Rioja Alta. Las muestras se tomaron en 4 campañas diferentes a lo largo del año 2017. El análisis mostró una disminución tanto en el número de muestras contaminadas como en la concentración encontrada. Los resultados mostraron la presencia de un alto número de fungicidas, especialmente metalaxil y sus productos de degradación y tebuconazol. El insecticida detectado en mayor concentración fue el imidacloprid y entre los herbicidas, la terbutilazina junto con dos de sus productos de degradación.

ABSTRACT

The use of pesticides in the D.O. Ca. Rioja (Spain) in general and in Rioja Alta in particular is high in the cultivation of the vineyard and data on its concentration in natural waters are scarce.

The objective of this work was to assess the presence of the main pesticides used in the area in natural waters and compare the concentrations found with those of a previous study on the same subject carried out in 2011. A pre-developed multi-waste analytical method was used, based on solid phase extraction (SPE) followed by a liquid chromatography analysis with mass spectrometry detection (LC-MS) for determination and quantification of selected pesticides in natural waters in accordance with the levels required by EU legislation ($0.1 \mu\text{g L}^{-1}$).

51 compounds were evaluated and quantified, including 11 of their degradation products, were evaluated and quantified in 19 surface and groundwater samples from the high Rioja subzone. The samples were taken in 4 different campaigns throughout 2017. The analysis showed a decrease in both the number of contaminated samples as in the concentration found. The results showed the presence of a high number of fungicides, especially metalaxil and its degradation and tebuconazole products. The most concentrated insecticide was Imidacloprid and among herbicides, terbutilazine along with two of its degradation products.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|----|
| AGRADECIMIENTOS | 1 |
| RESUMEN..... | 2 |
| ABSTRACT | 2 |
| ÍNDICE GENERAL..... | 3 |
| ÍNDICE DE TABLAS | 4 |
| ÍNDICE DE FIGURAS | 5 |
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 6 |
| 1.1 Importancia y aplicación de los pesticidas | 6 |
| 1.2 Tipos de pesticidas | 7 |
| 1.3 Propiedades de los pesticidas..... | 10 |
| 1.4 Problemas originados por el uso de pesticidas: contaminación de suelos y aguas | 11 |
| 1.5 Procesos que afectan a los pesticidas en el suelo | 12 |
| 1.6 Legislación Técnico-Sanitaria | 15 |
| 2. DENOMINACIÓN DE ORIGEN CALIFICADA RIOJA | 17 |
| 2.1 Zona de producción..... | 17 |
| 2.2 Características generales | 18 |
| 2.3 Cultivo de la vid..... | 22 |
| 2.4 Variedades de uva | 23 |
| 3. OBJETIVOS..... | 24 |
| 4. MATERIAL Y MÉTODOS | 25 |
| 4.1 Muestreo de aguas naturales en la subzona Rioja Alta | 25 |
| 4.2 Selección de pesticidas | 30 |
| 4.3 Metodología analítica..... | 33 |
| 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 36 |
| 5.1 Monitorización de los pesticidas en el área estudiada..... | 36 |
| 5.2 Variación temporal de la presencia de pesticidas. | 41 |
| 5.3 Evolución de la cantidad de pesticidas totales en los puntos de muestreo..... | 44 |
| 5.4 Comparación resultados 2011-2017 | 46 |
| 6. CONCLUSIONES..... | 48 |
| 7. BIBLIOGRAFÍA..... | 49 |
| 7.1 Artículos..... | 49 |
| 7.2 Normativa..... | 50 |
| 7.3 Páginas web | 50 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1. Dominios y unidades hidrogeológicas presentes en La Rioja | 19 |
| Tabla 2. Características de los puntos de muestreo monitorizados en la zona de estudio | 26 |
| Tabla 3. Parámetros físico-químicos de las muestras de agua recogida..... | 29 |
| Tabla 4. Insecticidas y productos de degradación analizados en las aguas naturales. Los analitos con letras entre paréntesis corresponden a compuestos de degradación de los productos con la misma letra | 30 |
| Tabla 5. Fungicidas y productos de degradación analizados en las aguas naturales. Los analitos con letras entre paréntesis corresponden a compuestos de degradación de los productos con la misma letra | 31 |
| Tabla 6. Herbicidas y productos de degradación analizados en las aguas naturales. Los analitos con letras entre paréntesis corresponden a compuestos de degradación de los productos con la misma letra | 32 |
| Tabla 7. Evolución de la cantidad de pesticidas totales ($\mu\text{g L}^{-1}$) en los puntos de muestreo..... | 44 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Cinética de la degradación de los pesticidas en el suelo..... | 13 |
| Figura 2. Procesos que afectan a los pesticidas en el medio ambiente. | 15 |
| Figura 3. Mapa de la Denominación De Origen Calificada Rioja. | 18 |
| Figura 4. Mapa de la D.O.Ca. Rioja indicando los puntos de muestreo..... | 25 |
| Figura 5. Fotografías de puntos de muestreo de aguas superficiales. Izquierda (TRM-1) y derecha (ANG-1). | 27 |
| Figura 6. Fotografías de puntos de muestreo de aguas superficiales (arroyos). Izquierda (SAS-1) y derecha (OLR-1). | 27 |
| Figura 7. Fotografías de puntos de muestreo de aguas subterráneas. Izquierda (CEN-1) y derecha (BR-2). | 28 |
| Figura 8. Fotografías de puntos de muestreo de aguas subterráneas. Izquierda (Pozo excavado SVS-2) y derecha (alrededores de SVS-2). | 28 |
| Figura 9. Metodología analítica. | 34 |
| Figura 10. Pesticidas detectados ($\mu\text{g L}^{-1}$) en el muestreo de abril. | 36 |
| Figura 11. Pesticidas detectados ($\mu\text{g L}^{-1}$) en el muestreo de junio. | 37 |
| Figura 12. Pesticidas detectados ($\mu\text{g L}^{-1}$) en el muestreo de agosto. | 38 |
| Figura 13. Pesticidas detectados ($\mu\text{g L}^{-1}$) en el muestreo de diciembre. | 39 |
| Figura 14. Comparativa del número de detecciones de productos por campaña de muestreo. | 41 |
| Figura 15. Comparativa de la concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$) de los fungicidas más detectados en los muestreos. | 42 |
| Figura 16. Comparativa de la concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$) de los herbicidas más detectados en los muestreos. | 42 |
| Figura 17. Comparativa de la concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$) de los insecticidas más detectados en los muestreos. | 43 |
| Figura 18. Puntos de muestreo de aguas subterráneas con una concentración total superior a $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ | 44 |
| Figura 19. Puntos de muestreo de aguas superficiales con una concentración total superior a $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ | 45 |
| Figura 20. Porcentaje de puntos de muestreo que superan o no superan el límite legal total de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ | 45 |
| Figura 21. Concentraciones de pesticidas detectados en los muestreos de (a)junio 2011 y (b) junio 2017 en las muestras de aguas naturales analizadas. (Escala logarítmica). Identificación de los compuestos: 1 Terbutilazina; 2 DETBZ; 3 Atrazina; 4 DEA; 5 DIA; 6 Cimoxanilo; 7 Pirimetanil; 8 Ciprodinil; 9 Dimetoato; 10 Fluometuron; 12 Linuron; 13 Pirimicarb; 14 Imidacloprid; 15 Iprovalicarb; 16 Metolaclo; 17 Metalaxil; 18 CGA-92370; 19 CGA-62826; 20 Penconazol; 21 Etofumesato; 22 Miclobutanil; 23 Triadimenol; 24 Flutriafol; 25 Pirimidinol; 26 Tebuconazol; 27 Kresoxin-metil, 28 Nuarimol; 29 Benalaxil; 30 Clorpirifos; 31 Metoxifenocida; 31 Dimetomorf; 32 Azoxistrobin y 33 Trifloxistrobin. | 47 |

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Importancia y aplicación de los pesticidas

La utilización de los pesticidas, entendidos como agentes químicos que protegen a los cultivos de plagas y enfermedades, ha proporcionado enormes beneficios debido al aumento de la producción y de la calidad de las cosechas. Los requisitos que deben reunir estos productos antes de su comercialización son cada vez más exigentes y estos son cada vez más potentes, selectivos y respetuosos con el medio ambiente, lo que hace que las dosis empleadas sean cada vez más bajas.

Aun así, su potencial toxicidad y su uso generalizado han determinado que se consideren una fuente importante de contaminación para el medio ambiente. Como consecuencia de su consumo masivo a nivel mundial, estos compuestos se extienden a través del medio ambiente pudiendo llegar a contaminar los recursos hídricos. La presencia de pesticidas en los cursos de agua es un tema de gran interés ambiental debido al creciente número de compuestos detectados y ha exigido por parte de la Comisión Europea (CE) el establecimiento de directrices estrictas para minimizar su impacto en el medio ambiente.

En consecuencia, la Unión Europea ha establecido diferentes directivas, como la Directiva Marco del Agua 2000/60/CE, cuyo objetivo principal es la protección de la calidad de agua (CE, 2000) y la Directiva 2008/105/CE que estableció una lista de 33 sustancias para ser controladas con carácter prioritario en el agua, un tercio de ellas eran pesticidas (CE, 2008).

Los residuos de pesticidas pueden alcanzar el medio acuático a través de fuentes de contaminación puntual (por la mala gestión de los envases vacíos o el lavado de los equipos después de su aplicación) o no puntuales (escorrentía superficial o lixiviación a través del suelo). La contaminación de las aguas por los pesticidas se rige por las características fisicoquímicas de los compuestos, las características del medio en el que se aplican, el proceso de disipación o degradación que experimentan y otros factores externos como la lluvia, el viento o la topografía de la zona.

Dado el interés de conocer la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas por pesticidas se han llevado a cabo estudios de monitorización de estos compuestos en muchos países del mundo desde los EE. UU. (Monplaisir et al., 2010) hasta países como Marruecos (El Bakouri et al., 2008). En Europa, existen estudios prácticamente en todos los países y en España cabe señalar los llevados a cabo por Hermosin et al., 2013; Hildebrandt et al., 2008; Masiá et al., 2015; Palma et al., 2014; Herrero-Hernández et al., 2012; Herrero-Hernández et al., 2013.

La importancia de la agricultura en España justifica el que merezca una especial atención el estudio de la contaminación provocada por los pesticidas utilizados. En concreto, en la viticultura se utilizan anualmente un gran número

de ellos que pertenecen a diferentes familias químicas para combatir las malas hierbas, los insectos y los hongos.

El uso de pesticidas se da en casi la totalidad de los cultivos (viñedos, frutales, cereales, olivos, hortalizas, etc.) en diferentes formas y momentos. Para el viñedo, estudios recientes estimaron que el grupo principal aplicado corresponde a los fungicidas y bactericidas, lo que supone un 52,7% de la cantidad total utilizada (MAPAMA, 2017).

1.2 Tipos de pesticidas

Se define pesticidas como aquellos compuestos integrados por sustancias activas, ingredientes inertes y adyuvantes, destinados a eliminar, destruir o combatir las plagas (incluidos los vectores de enfermedades humanas o animales), enfermedades, malas hierbas y las especies indeseables de plantas o de animales que causan daños durante la producción, la transformación, el almacenamiento, el transporte o la comercialización de productos alimenticios y agrícolas. Su origen puede ser natural o sintético y su naturaleza orgánica o inorgánica.

Una plaga agrícola se define como cualquier especie animal que el hombre considera perjudicial a su persona, a su propiedad o al medioambiente. El concepto de plaga agrícola implica la reducción en la producción del cultivo, el valor de la cosecha, la calidad del producto o el incremento de los costos de producción. Las plagas pueden estar provocadas por animales fitófagos, plantas no deseadas, microorganismos y hongos. (AEPLA)

Por otro lado, entendemos por fitosanitarios aquellos productos que contengan o estén compuestos de sustancias activas, protectores o sinergistas y que estén destinados a:

- Proteger los vegetales o los productos vegetales contra todos los organismos nocivos o evitar la acción de dichos organismos, excepto cuando dichos productos se utilicen principalmente por razones higiénicas y no para la protección de vegetales o productos vegetales.
- Influir en el proceso vital de los vegetales como, por ejemplo, las sustancias que influyen en su crecimiento, pero de forma distinta de los nutrientes.
- Mejorar la conservación de los productos vegetales, siempre y cuando dichas sustancias o productos no estén sujetos a disposiciones comunitarias especiales sobre conservantes.
- Destruir vegetales no deseados o partes de éstos, excepto las algas.
- Controlar o evitar el crecimiento no deseado de vegetales, excepto las algas.

Los pesticidas se pueden clasificar atendiendo a distintos criterios:

- Según el tipo de organismo que se desea controlar:
 - Insecticidas: se aplica contra insectos.
 - Acaricidas: se aplica contra ácaros.
 - Fungicidas: se aplica contra hongos.
 - Herbicidas: se aplica contra las malas hierbas.
 - Nematicidas: se aplica contra nematodos.
 - Molusquicidas: se aplica contra moluscos.
 - Rodenticidas: se aplica contra ratones y roedores.
 - Bactericidas: se aplica contra bacterias.
- Según grupo químico del principio activo:
 - Compuestos organofosforados, compuestos carbamatos, compuestos organoclorados, piretroides, piridínicos, bipiridínicos, triazinas, tiocarbamatos, derivados del ácido fenoxiacético, dinitroanilinas, ureas sustituidas, carboxiamidas, benzimidazoles, fenilamidas, analipopiridinas, azoles y triazoles.
- Según su persistencia al medio ambiente:
 - Persistentes.
 - Poco persistentes.
 - No persistentes.
- Según su toxicidad aguda (O.M.S.):
 - Se refiere a la toxicidad por vía oral en ratas y ratones y se mide mediante el parámetro DL50 o Dosis Letal Media que es la dosis requerida para matar al 50% de la población de animales de prueba y se expresa en términos de mg/kg del peso del cuerpo del animal.
 - Pueden ser pesticidas extremadamente peligrosos, altamente peligrosos, moderadamente peligrosos y ligeramente peligrosos.

Los fungicidas son sustancias químicas que se aplican para el tratamiento de las enfermedades producidas por hongos y mohos perjudiciales para las plantas o los animales y pueden ser de origen natural o de síntesis.

- Por su modo de acción se clasifican en:
 - Protectores: se aplican antes de que lleguen las esporas de los hongos.
 - Erradicadores: se aplican cuando la planta ya está infectada.

Los fungicidas más utilizados son los inorgánicos, un 84,2% (MAPAMA, 2017), entre ellos está el cobre y sus compuestos. Mayoritariamente utilizados en viñedo para enfermedades como el mildiu, oidio y botrytis.

Los herbicidas son productos químicos utilizados para eliminar plantas indeseadas. Estos compuestos no solo actúan sobre la planta no deseada, sino que puede ocasionar problemas en la cultivada. Por ello deben ser aplicados correctamente y en los momentos adecuados, teniendo en cuenta el tipo de cultivo, su disposición y el estado del cultivo.

Se pueden clasificar según:

- Su persistencia:
 - Residuales
 - No residuales
- Su movilidad dentro de la planta:
 - Sistémicos
 - De contacto
- Según la acción sobre las plantas:
 - Selectivos
 - No selectivos
- Según el momento en que debe aplicarse:
 - Presiembra
 - Preemergencia
 - Postemergencia
- Según su destino:
 - Foliares
 - De aplicación al suelo

Los insecticidas son compuestos químicos utilizados para matar insectos. Los más utilizados son los compuestos organoclorados y organofosforados, un 97%, ambos neurotóxicos. También lo son, los compuestos derivados del ácido carbámico y piretrinas.

Un pesticida ya sea un fungicida, un insecticida o un herbicida debe cumplir una serie de requisitos para un perfecto uso en la agricultura (Sanchez-Martín y Sanchez-Camazano, 1984) como:

- Efectividad: debe ser efectivo en la destrucción de la plaga contra la que actúa.
- Selectividad: debe combatir únicamente los organismos dañinos sin perjudicar a la flora o a la fauna beneficiosas.
- Economía: la utilización de un pesticida debe producir unos beneficios que superen el gasto que supone su utilización.
- Seguridad: no debe ser tóxico para las plantas útiles al hombre ni constituirse en un peligro para la salud del hombre ni de los animales domésticos.
- Estabilidad: debe conservar su capacidad de acción durante un tiempo suficiente.

1.3 Propiedades de los pesticidas

Entre las propiedades físico-químicas de los pesticidas que son importantes en su dinámica ambiental, se pueden mencionar las siguientes:

- La solubilidad en agua de un pesticida es una medida que determina la máxima concentración de un pesticida a disolverse en un litro de agua y a una temperatura dada. Por lo general tiene un rango de 1 a 100,000 mg L⁻¹. Los pesticidas muy solubles en agua se adsorben con baja afinidad a los suelos y, por lo tanto, son fácilmente transportados del lugar de la aplicación por una fuerte lluvia, riego o escurrimiento, hasta los cuerpos de agua superficial y/o subterránea.
- La persistencia se define como la capacidad de cualquier pesticida para retener sus características físicas, químicas y funcionales en el medio en el cual es transportado o distribuido, durante un período limitado después de su aplicación. Desde el punto de vista agronómico, es una característica deseable de los pesticidas, mientras que es indeseable desde el punto de vista medioambiental debido a su toxicidad para los seres humanos y otros seres vivos.

Los pesticidas que persisten más tiempo en el ambiente tienen mayor probabilidad de interactuar con los diversos elementos que conforman los ecosistemas. Si su vida media y su persistencia es mayor a la frecuencia con la que se aplican, pesticidas tienden a acumularse tanto en los suelos como en la biota y con el tiempo, la mayoría de los pesticidas sufren una degradación como resultado de reacciones químicas y microbiológicas en suelo o agua. La persistencia de un pesticida se expresa en unidades de tiempo y el término empleado para ello es DT50 (número de días necesarios para reducir a la mitad la dosis aplicada).

- La volatilidad representa la tendencia del pesticida a pasar a la fase gaseosa y está relacionada con la solubilidad en agua, ya que cuanto mayor es ésta, menor es su volatilidad, favoreciendo su permanencia en el suelo. Todas las sustancias orgánicas son volátiles en algún grado dependiendo de su presión de vapor, del estado físico en que se encuentren y de la temperatura ambiente.
- La adsorción es la propiedad más importante por influir directa o indirectamente en la magnitud y efecto de los otros. La adsorción influye en el lavado y volatilización. Se define como la adsorción de un pesticida por el suelo o capacidad para ser retenido por los componentes del suelo pasando desde la fase acuosa hasta la superficie del sólido o adsorbente. Está relacionado con la superficie específica y con las propiedades físico-químicas de estas partículas del suelo, del pesticida y en consecuencia con el tamaño de las mismas.

La fracción coloidal del suelo está constituida por una parte orgánica (materia orgánica) y una parte inorgánica (minerales de la arcilla). Las interacciones entre las moléculas de los pesticidas y las fracciones coloidales del suelo están influidas considerablemente por la humedad,

temperatura, pH, y contenido de minerales y materia orgánica del suelo. También, el pH del medio y el pKa del pesticida juegan un papel importante en la adsorción del compuesto.

Por último, la adsorción de los pesticidas por los coloides del suelo puede modificar:

- Actividad: Puede producir una inactivación de los pesticidas, ya que estas moléculas al quedar bloqueadas no pueden ejercer su efecto tóxico.
- Persistencia: Puede producir un aumento de la persistencia de estos compuestos en el suelo con el consiguiente riesgo de contaminación.
- Degradación: En unos casos, impidiéndola o retrasándola, ya que mientras que estos compuestos están adsorbidos los mecanismos de descomposición no pueden actuar o actúan más lentamente. En otros casos, la adsorción puede aumentar la degradación del producto, ya que los minerales de la arcilla pueden catalizar su descomposición.

1.4 Problemas originados por el uso de pesticidas: contaminación de suelos y aguas

La agricultura actual tiene dos objetivos claros, conseguir la máxima producción posible en los cultivos y conseguir la mayor rentabilidad económica. Para alcanzarlos, la agricultura necesita de una serie de prácticas como utilizar pesticidas para combatir las plagas y enfermedades. Pero con algunas de estas prácticas no se ha considerado cuál es su efecto o consecuencia de uso a largo plazo.

El suelo es un componente esencial para el desarrollo de la vida, además posee una difícil y larga recuperación, por lo que se considera un recurso natural no renovable. La contaminación del suelo por pesticidas se debe tanto a tratamientos específicos como los insecticidas aplicados al suelo, como a contaminaciones provenientes de tratamientos al caer al suelo el excedente de los pesticidas, o ser arrastradas por las lluvias las partículas depositadas en las plantas.

La mayoría de los herbicidas, los derivados fosforados y los carbamatos, sufren degradaciones microbianas y sus residuos desaparecen en tiempo relativamente corto. En la acumulación de residuos de pesticidas influye el tipo de suelo; los arcillosos y orgánicos retienen más residuos que los arenosos. Los mayores riesgos se presentan con la aplicación de algunos pesticidas organoclorados, que son de eliminación más difícil, persistiendo en el suelo más tiempo.

La evaluación del grado de contaminación del suelo por pesticidas es de gran importancia por la transferencia de ellos a los alimentos. Algunos pueden permanecer durante períodos de 5 a 30 años, como es el caso del DDT prohibido desde el 1972.

El agua es necesaria en la agricultura y es un factor limitante en el crecimiento vegetal. Para la agricultura se utilizan 2/3 de toda el agua útil procedente de los ríos y de los acuíferos. La contaminación del agua por pesticidas, constituyen impurezas que pueden llegar al hombre directamente a través del agua potable y en forma indirecta a través de la cadena biológica de los alimentos. Estas sustancias químicas pueden ser resistentes a la degradación y, en consecuencia, persistir por largos períodos de tiempo en las aguas subterráneas y superficiales (Álvarez Martín, A. 2016).

Los pesticidas se incorporan a las aguas mediante diferentes mecanismos de contaminación, como son:

- Por aplicación directa a los cursos de agua.
- Por infiltración a los mantos de agua subterráneos o escurrimiento superficial a ríos, arroyos, lagos y embalses desde las zonas agrícolas vecinas.
- Por aplicación aérea sobre el terreno.
- Por descarga de aguas residuales de industrias productoras de pesticidas.
- Por descargas provenientes del lavado de equipos empleados en la mezcla y aplicación de dichos productos.

También, la contaminación de las aguas por pesticidas se rige por las características fisicoquímicas de los compuestos, las características del medio en el que se aplican, el proceso de disipación o degradación que experimentan y otros factores externos como la lluvia, el viento o la topografía de la zona

Los pesticidas actuales son más potentes y selectivos, lo que permite emplear dosis cada vez más bajas. Sin embargo, el destino medio ambiental de estos compuestos es en la actualidad una gran preocupación debido a que el uso de moléculas móviles y/o persistentes afecta a la calidad del suelo y a la calidad de las aguas superficiales y subterráneas.

1.5 Procesos que afectan a los pesticidas en el suelo

Cuando un pesticida se aplica al campo, bien en forma de pulverización o líquido se distribuye en las distintas fases del ambiente suelo, agua, aire, animales y plantas. A continuación, entra en un ecosistema dinámico y empieza a moverse, a degradarse, a desplazarse del sistema inicial a otros sistemas o a mantenerse en él con su estructura original o con mayor o menor porcentaje de degradación durante un período de tiempo variable.

La desaparición en el suelo se produce en tres etapas: la latencia, de corta duración, en la que el pesticida mantiene su concentración; una segunda, relativamente rápida, en lo que respecta a su desaparición del suelo,

denominada disipación y finalmente la tercera y más lenta, conocida como persistencia del pesticida (MAPAMA, 1995) (Figura 1).



Figura 1. Cinética de la degradación de los pesticidas en el suelo

La combinación pesticida-suelo-plantas es bastante compleja. Esta dinámica viene condicionada por multitud de procesos químicos, físicos y biológicos que habitualmente se suelen dar de modo simultáneo. Dependen de la humedad, temperatura, contenido y naturaleza de la materia orgánica, tipo de arcilla, pH, intercambio iónico del suelo, así como de las propiedades químicas del pesticida aplicado.

Los procesos medioambientales que gobiernan el comportamiento y destino de un pesticida en el suelo se pueden clasificar en:

- Lixiviación: es el movimiento de las sustancias a través del suelo. Este movimiento depende de la solubilidad del compuesto en agua, de su naturaleza química y del valor del pH del suelo, que se favorece por la capacidad de adsorción de este, esto varía principalmente por el porcentaje de arcillas, arenas y limos presentes en el, por las altas temperaturas y por la precipitación pluvial. Este proceso es el principal responsable de la contaminación de las aguas subterráneas por pesticidas. No suponen ninguna transformación química del pesticida.
- Degradación: es el proceso responsable de la desaparición de los pesticidas en el suelo. Son procesos que implican una transformación de estos compuestos dando lugar a otros con distinta función, toxicidad y comportamiento originales. Los tipos de degradación que se pueden dar en el texto son los siguientes:
 - Descomposición química: tiene lugar por procesos de oxidación, reducción, hidroxilación, rotura de anillos, hidrólisis e hidratación.
 - Descomposición fotoquímica: se produce por efecto del espectro de luz ultravioleta de la luz solar. La máxima descomposición ocurre a longitudes de onda algo más cortas que las que llegan a la superficie.
 - Descomposición microbiana: la acción de los microorganismos

del suelo sobre los pesticidas es probablemente el mecanismo de descomposición más importante. Los microorganismos del suelo, bacterias, algas y hongos obtienen alimento y energía para su crecimiento por descomposición de estos compuestos orgánicos sobre todo cuando carecen de otras fuentes. Por otro lado, en el proceso de degradación la materia orgánica juega un papel determinante ya que no sólo aumenta la adsorción de los pesticidas en el suelo, sino que es una fuente de nutrientes para los microorganismos de éste. Debido a que el contenido en materia orgánica muestra un gradiente decreciente a medida que aumenta la profundidad del suelo, la velocidad de degradación una vez que el pesticida ha atravesado la capa superficial del suelo disminuye de forma proporcional.

- Adsorción: es un fenómeno de atracción entre una superficie sólida y un líquido o un vapor. Por este mecanismo, las moléculas de pesticida pueden ser adsorbidas o retenidas por los coloides presentes en el suelo, arcilla y materia orgánica, durante el proceso de lixiviación.

Este concepto es aplicable a los pesticidas, los cuales pueden actuar como adsorbatos y quedar retenidos sobre el suelo que lo hace como adsorbente. Este proceso tiene lugar en fase líquida, debido a que el pesticida es transportado disuelto en agua hasta la superficie de las partículas del suelo, las cuales se encuentran a su vez recubiertas por una película de agua.

La adsorción de los pesticidas por los coloides del suelo puede afectar a su actividad, persistencia y/o degradación. Las moléculas adsorbidas, al quedar retenidas por los coloides, incrementan su persistencia, con el consiguiente riesgo de contaminación del suelo. También se puede retrasar la degradación, ya que los pesticidas, al encontrarse adsorbidos, no actúan o lo hacen lentamente. Por otro lado, hay que dar especial importancia al contenido en materia orgánica del suelo ya que es un factor decisivo en la adsorción. Cuando el contenido en materia orgánica es elevado, el coeficiente de correlación adsorción materia orgánica también es elevado (Sánchez Martín M. J., Sánchez Camazano M. (2014).

Otros factores que influyen de forma importante en el proceso de adsorción son la composición coloidal del suelo, el pH, la temperatura, humedad del suelo, la naturaleza y estado de saturación coloidal del mismo y las características físicas y químicas del pesticida. Otros procesos que afectan a los pesticidas son la escorrentía y la volatilización.

- Escorrentía: se produce cuando el suelo no puede absorber más agua, formando estas corrientes superficiales y que son un medio de transporte para las moléculas o partículas que haya en el suelo. Cuando esto ocurre los pesticidas son transportados superficialmente, desde las zonas agrícolas hasta las aguas superficiales que pueden llegar a ser contaminadas.

- Volatilización: Como ya he comentado anteriormente, la volatilización representa la tendencia del pesticida a pasar a la fase gaseosa. Este proceso depende de factores climáticos, de las características del suelo y del modo de aplicación de los pesticidas.

Cuando los pesticidas se incorporan al suelo, bien por aplicación directa, traspaso o accidente su comportamiento medio ambiental sigue las siguientes rutas (Figura 2).

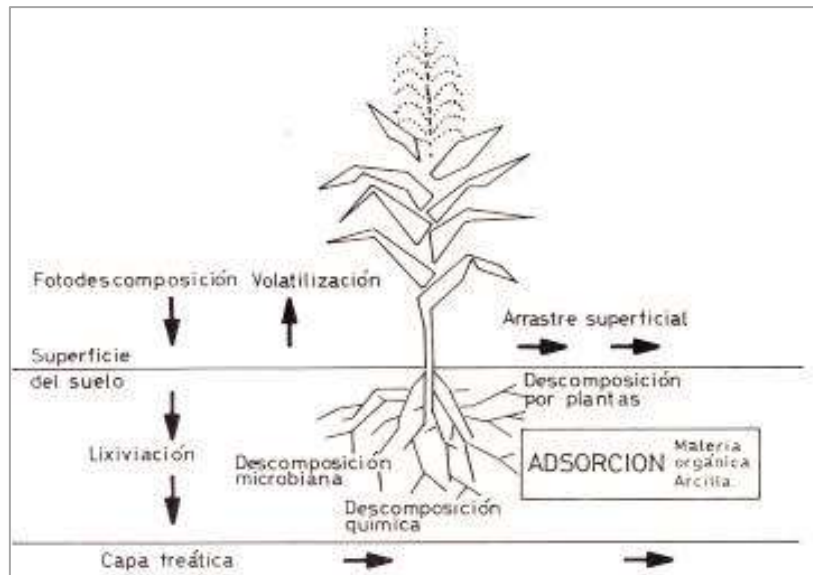


Figura 2. Procesos que afectan a los pesticidas en el medio ambiente.

1.6 Legislación Técnico-Sanitaria

La concentración máxima permitida de pesticidas en suelos y en todo tipo de aguas está regulada por una serie de directivas que intentan evitar la contaminación de los ecosistemas acuáticos y, por tanto, el riesgo para la población.

La Unión Europea ha establecido diferentes directivas, como la Directiva Marco del Agua 2000/60/CE, cuyo objetivo principal es la protección de la calidad del agua (CE, 2000) y la Directiva 2008/60/CE que estableció una lista de 33 sustancias para ser controladas con carácter prioritario en el ámbito de política de aguas, ambas modificadas en la Directiva 2013/39/UE en la que se añaden a la lista de sustancias sometidas a control 8 contaminantes más.

Sobre la potabilidad del agua, se establecen la Directiva 80/778/EEC, la Directiva 98/83/EEC y la Directiva revisada 2006/118/CE relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro, las cuales indican que el nivel individual de un pesticida en agua potable no puede exceder la concentración de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ y la concentración total de pesticidas en el agua no puede exceder de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$, así como la concentración de nitratos que no puede exceder de 50 mg L^{-1} .

Por otro lado, la Directiva sobre el registro de pesticidas (91/414/EEC) intenta evitar el impacto de estos compuestos en los organismos a los que no van destinados, tanto en ecosistemas acuáticos como terrestres. Los efectos de los pesticidas en la calidad del agua están asociados a los siguientes componentes:

- Ingredientes activos en la formulación de los pesticidas.
- Contaminantes que existen como impurezas junto con el ingrediente activo.
- Aditivos que se mezclan con el ingrediente activo.
- Productos de degradación o metabolitos que se forman durante la degradación química, microbiana o fotoquímica del ingrediente activo.

2. DENOMINACIÓN DE ORIGEN CALIFICADA RIOJA

2.1 Zona de producción

La zona de producción de la Denominación de Origen Calificada Rioja está situada en el norte de España y forma parte de tres Comunidades Autónomas. La Rioja, País Vasco y Navarra.

La D.O.Ca. Rioja tiene una extensión en viñedo de 65.326 hectáreas de viñedo y forman parte 144 municipios. Ésta a su vez se divide en 3 regiones (Figura 3):

- Rioja Oriental: Tiene una extensión de viñedo de 24.590 hectáreas. Está ubicada en la zona sureste de la denominación y a unos 300 metros de altitud. Está compuesta por 8 municipios. La influencia del clima mediterráneo en esta región hace que sea la región más cálida. Esto hace que los vinos tengan una graduación alcohólica elevada y con mucha extracción. En Rioja oriental encontramos las extensiones de plantación más amplias y sus suelos son generalmente aluviales.
- Rioja Alavesa: Tiene una extensión de viñedo de 13.389 hectáreas. Está ubicada al norte del río Ebro y se extiende en poco más de 300 kilómetros cuadrados del sur de la provincia de Álava. Está compuesta por 18 municipios. El clima en esta zona es atlántico con influencia del clima mediterráneo ya que está muy bien protegida por la Sierra Cantabria. Los suelos de esta zona son mayoritariamente arcillo-calcáreos, situados en terrazas y pequeñas parcelas. Estas características dan como resultado vinos frescos de graduación moderada y buena acidez.
- Rioja Alta: Tiene una extensión de viñedo de 27.347 hectáreas. Está ubicada en la zona más occidental de la denominación dentro de la comunidad autónoma de La Rioja y está compuesta por 118 municipios. Aquí encontramos el 42% del total del viñedo de la D.O.Ca. Rioja. El clima es atlántico y la zona está protegida por la Sierra Cantabria. Respecto a los suelos hay una gran variedad de suelos repartidos entre los arcillo-calcáreos, arcillo-ferrosos y aluviales. Generalmente pobres en materia orgánica, bastante calizos y con buenas condiciones de sanidad y permeabilidad. Estas características dan vinos con un potencial de guarda elevado por su elevada acidez y cuerpo (<https://www.riojawine.com/es-es/>).



Figura 3. Mapa de la Denominación De Origen Calificada Rioja.

2.2 Características generales

2.2.1 Hidrografía

La D.O.Ca. Rioja está asociada en su mayoría a la cuenca del río Ebro. La precipitación puede variar desde los 900 mm en la parte occidental, hasta los 400-500 mm en la parte oriental. Esta precipitación es la que alimenta a los acuíferos que son las formaciones geológicas capaces de almacenar y transmitir el agua subterránea.

En la D.O.Ca. Rioja hay dos tipos principales de acuíferos:

1. Acuíferos en materiales aluviales: desarrollados en materiales cuaternarios asociados a las terrazas del río Ebro y sus afluentes. Están formados por gravas, arenas, limos y arcillas con una gran capacidad para retener importantes cantidades de agua. Son poco profundos y en ellos el agua circula generalmente más lenta que en los acuíferos calizos. Estas aguas se encuentran entre las más vulnerables de los acuíferos riojanos, dada la presión que supone la agricultura y otras actividades en el valle. El contenido en nitratos procedente de las prácticas agrícolas y, en menor medida, de las explotaciones ganaderas, limita el uso de estas aguas, especialmente para el abastecimiento urbano.

2. Acuíferos en materiales carbonatados: presentan una porosidad por fisuración y disolución, tienen menor capacidad de almacenamiento, pero el agua se mueve a gran velocidad. Se conocen pozos de hasta 400 metros, y proporcionan importantes caudales a través de fuentes y manantiales. Sus aguas son de gran calidad con mineralizaciones débiles o medias.

Los distintos acuíferos que aparecen en la D.O.Ca. Rioja se encuentran recogidos en alguna de las 10 unidades hidrogeológicas presentes en La Rioja (Tabla 1). Estas unidades agrupan acuíferos que comparten un funcionamiento similar. Aunque algunas ocupan íntegramente el territorio riojano, otras se extienden también por provincias limítrofes dentro de la cuenca del río Ebro. (Gobierno de la Rioja, Los acuíferos de La Rioja y sus fuentes, 2015)

Tabla 1. Dominios y unidades hidrogeológicas presentes en La Rioja.

| Dominio Hidrogeológico | Unidad Hidrogeológica |
|-------------------------------|-------------------------------------|
| Depresión del Ebro | Aluvial del Tirón |
| | Aluvial del Oja |
| | Aluvial del Ebro: (Cenicero-Lodosa) |
| | Aluvial del Ebro: (Lodosa-Tudela) |
| Vasco-Cantábrico | Montes Obarenes |
| | Sierra Cantabria |
| Demanda-Cameros | Pradoluengo-Anguiano |
| | Fitero-Arnedillo |
| | Mansilla-Neila |
| Central-Ibérico | Añavieja-Valdegutur |

Los acuíferos situados en la Rioja Alta, que es la zona de muestreo son los siguientes (Gobierno de La Rioja, Singularidades Hidrogeológicas de las Aguas Subterráneas de La Rioja 2015).

- Vasco-Cantábrico: incluye la zona de contacto entre la unidad de calizas del Cretácico de Miranda-Urbasa y la Depresión del Ebro.

Dentro de La Rioja, y de este a oeste, podemos diferenciar dos unidades:

- ✓ Montes Obarenes: situada al oeste de las Conchas de Haro. Los materiales permeables más importantes corresponden a las calizas del Cretácico superior, estos materiales se encuentran bastante plegados por pliegues, estructura que se complica hacia el este por la presencia de fracturas y fallas. La recarga de esta unidad tiene lugar de manera fundamental a partir de la infiltración directa del agua de lluvia, aunque también por infiltración de barrancos y de los posibles aportes subterráneos de otros materiales.
 - ✓ Sierra Cantabria: situada al este del cauce del río Ebro a la altura de las Conchas de Haro. La recarga tiene lugar a partir de la infiltración de las precipitaciones, mientras que la descarga tiene lugar en varios puntos. En La Rioja se sitúan los pequeños manantiales ($0,2 \text{ hm}^3/\text{año}$) y el resto de las salidas se efectúan en el río Ebro en las Conchas de Haro ($0,9 \text{ hm}^3/\text{año}$).
- Depresión del Ebro: Este dominio viene caracterizado por la presencia de acuíferos aluviales, constituidos por gravas, arenas y arcillas que descansan sobre el sustrato de los materiales terciarios impermeables de la Cuenca del Ebro.
- ✓ Acuífero del Tirón: acuífero libre en el que el nivel freático está próximo a la superficie del terreno y cuyas oscilaciones están influenciadas por el caudal del río. Superficie aproximada de casi 140 km^2 . Su recarga o alimentación tiene lugar a partir de la infiltración directa del agua de las precipitaciones y de los retornos de riego y de los barrancos afluentes al Tirón. Formado por materiales de las terrazas fluviales y de la llanura aluvial actual del río Tirón. El acuífero es explotado intensamente para riegos con cifras en torno a $10 \text{ hm}^3/\text{año}$, presentando unas reservas de 170 hm^3 y unos recursos medios de $50 \text{ hm}^3/\text{año}$. Debido a esta actividad agrícola presenta una elevada contaminación por nitratos en algunos sectores.
 - ✓ Acuífero del Oja: se trata de un acuífero libre de unos 12 m de espesor medio, y un espesor saturado del orden de 7-8 m. La recarga de este acuífero procede por un lado de la infiltración directa del agua de lluvia en su superficie, y por otra de la infiltración de la escorrentía superficial procedente de los afluentes del Oja. Otra fuente importante de recarga son los retornos de riego debido al elevado aprovechamiento de los recursos del acuífero, que tiene

lugar en primavera y verano fundamentalmente, coincidiendo con la época de riego.

- ✓ Aluvial del Ebro: se trata de un único acuífero de carácter libre constituido por las formaciones aluviales actuales y las terrazas bajas conectadas hidráulicamente con los cauces principales. Las terrazas altas se encuentran generalmente desconectadas, dando lugar a pequeños acuíferos colgados de escasa entidad. Su sustrato poco permeable lo constituyen los materiales terciarios de la Depresión del Ebro. La alimentación principal de este extenso acuífero se produce de manera preponderante por infiltración de los ríos, seguido de la infiltración de las precipitaciones y de barrancos laterales y por retornos de riego. Dentro de esta unidad se pueden diferenciar sectores diferentes:
 - Desde Cenicero a Lodosa.
 - Desde Lodosa a Tudela.

2.2.2 Suelos

Los suelos de la D.O.Ca. Rioja también resultan muy adecuados para una viticultura de calidad, ya que tienen una estructura equilibrada (arenas, limos y arcillas), son ligeramente alcalinos, pobres en materia orgánica y con moderada disponibilidad hídrica durante el verano (<https://www.riojawine.com/es-es/>, 2019).

Los suelos son relativamente variados, con predominio de tres tipos: arcilloso-calcáreos, arcilloso-ferrosos y aluviales.

- En la Rioja Alavesa, de relieve accidentado, son características las viñas de pequeño tamaño, ubicadas en terrazas y pendientes suaves, con suelos arcilloso-calcáreos.
- La Rioja Baja es más llana, tiene viñedos más extensos y mayor cantidad de suelos aluviales.
- La Rioja Alta reúne características de las otras dos zonas, con suelos de los tres tipos y microclimas variados.

2.2.3 Características climáticas

El clima, es continental con influencias atlánticas o mediterráneas según la zona de la Denominación. En conjunto, la Rioja Alta y la Rioja Alavesa poseen un clima con influencias atlánticas y mediterráneas, mientras que en la Rioja Baja predomina el clima mediterráneo, más cálido y seco. Estas diferencias se aprecian fácilmente en el paisaje y la

vegetación, aunque dentro de cada zona se dan diversos microclimas en función de factores como la orientación solar o la mayor o menor exposición a los vientos. Esto hace que las condiciones para el desarrollo de la vid sean buenas (<https://www.riojawine.com/es-es/>).

- Pluviometría: en la D.O. Ca. Rioja la precipitación puede variar desde los 900 mm en la parte occidental (Rioja Alavesa y parte de Rioja Alta), hasta los 400 mm en la parte oriental (Rioja Oriental).

Las lluvias son muy irregulares, pudiendo llover mucho durante los meses de invierno, incluso precipitaciones sólidas en forma de nieve, pasando a primavera donde suele llover más bien poco, quitando alguna borrasca atlántica. En verano suele haber sequía, en algunas zonas se necesita de riego y en otras zonas como Rioja Alavesa puesto que ha llovido más en el invierno, no se necesita de riego. En verano puede haber alguna tormenta por lo que el agua no puede ser absorbida por la tierra, perdiéndose por los arroyos y ríos cercanos. En otoño suele llover ocasionalmente. (<https://www.decantalo.com>)

- Temperaturas: la temperatura media anual es de 13,5°C, siendo la oscilación térmica no muy elevada, en verano se pueden alcanzar los 37 °C y en invierno se pueden registrar mínimas negativas que se a veces se aproximan a -5°C.
- Heladas: El periodo de heladas normalmente tiene lugar desde el mes de noviembre a finales de abril. Una helada hace dos años a finales de abril provocó una gran disminución en la producción de uva de Rioja Alta y Alavesa. Además de las heladas, las altas temperaturas, junto con la sequía en verano, provoca en los viñedos una disminución en la producción de uva y vino al no tener la planta capacidad para completar el ciclo de maduración de la uva (<https://www.riojawine.com/es-es/>).

2.3 Cultivo de la vid

La viticultura es una de las actividades más importantes en La Rioja puesto que el cultivo de la vid representa el 34% de la superficie cultivable de la Rioja (159.127 ha). Las principales características de la viticultura en esta zona son las siguientes (<https://www.riojawine.com/es-es/>):

- Las condiciones climatología son óptimas para el cultivo de la vid.
- Disponibilidad de agua para riego y puede ser tanto pluvial como subterránea.
- Suelos con buenas aptitudes para el cultivo.

- Pequeñas parcelas de viñedos y algunos con una alta edad (100 años).
- Cepas con una gran cantidad de brazos.
- Rendimientos bajos.
- La mayoría del cultivo son variedades tintas.
- La variedad Tempranillo autóctona en La Rioja es la mayoritaria, ya que se adapta muy bien a las condiciones climáticas.

El cultivo del viñedo amparado por la Denominación se lleva a cabo en las siguientes condiciones:

- La densidad de plantación, que será obligatoriamente de 2.850 cepas por hectárea como mínimo y de 10.000 cepas por hectárea como máximo.
- La producción para las variedades tintas este límite es de 6.500 kilogramos por hectárea y para las variedades blancas de 9.000 kilogramos por hectárea (<https://www.riojawine.com/es-es/>).

2.4 Variedades de uva

La elaboración de los vinos que comprenden esta denominación se podrá realizar exclusivamente con uva de las variedades siguientes:

- Variedades Tintas: Tempranillo, Garnacha tinta, Graciano, Mazuelo, Maturana tinta.
- Variedades Blancas: Viura, Malvasía, Garnacha Blanca, Tempranillo Blanco, Maturana Blanca, Turruntés, Chardonnay, Sauvignon Blanc y Verdejo (<https://www.riojawine.com/es-es/>).

La más importante de todas estas variedades es la Tempranillo, que abarca el 87% del cultivo de las variedades tintas y casi un 80% del total (www.riojawine.com, 2018).

Respecto a variedades blancas la más importante es la variedad Viura con un 69% del cultivo de las variedades blancas, pero un bajo porcentaje sobre la superficie total solo un 6,3% (www.riojawine.com, 2018)

3. OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo fueron los siguientes:

1. Realizar un estudio de mercado de los pesticidas más utilizados en viñedos de la D.O. Ca. La Rioja.
2. Seleccionar los pesticidas (herbicidas, insecticidas y fungicidas) más utilizados en la zona en los últimos años de acuerdo con los datos proporcionados.
3. Diseñar una red de puntos de muestreo en aguas naturales en la subzona Rioja Alta de la D.O.Ca. Rioja.
4. Llevar a cabo el muestreo de aguas diseñado.
5. Determinar y cuantificar los pesticidas mediante un método multiresiduo basado en la extracción en fase sólida (SPE) y el análisis por cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (LC-MS, GC-MS).
6. Evaluar la posible contaminación de las aguas superficiales y subterráneas de la subzona seleccionada según la legislación comunitaria vigente.

4. MATERIAL Y MÉTODOS

4.1 Muestreo de aguas naturales en la subzona Rioja Alta

Un total de 19 muestras de aguas naturales fueron tomadas en cada uno de los 4 muestreos (abril, junio, agosto y diciembre) realizados a lo largo del año 2017 en Rioja Alta. Un total de 8 muestras correspondieron a aguas superficiales (2 en el Río Ebro a su entrada a la Rioja y a su paso por Logroño, 2 en los principales afluentes como son los ríos Najerilla y Tirón y 4 son arroyos) y 11 a aguas subterráneas de pozos privados con diferentes profundidades y de las fuentes públicas o manantiales.

Los pozos excavados se encuentran dentro de las superficies dedicadas al cultivo del viñedo y se utilizan generalmente para el riego y para la preparación de agroquímicos de cara a su aplicación. La situación y las características de los puntos de muestreo se encuentran en la Figura 4 y en la Tabla 2.



Figura 4. Mapa de la D.O.Ca. Rioja indicando los puntos de muestreo.

Tabla 2. Características de los puntos de muestreo monitorizados en la zona de estudio.

| RIOJA ALTA | | | | | |
|-------------------|----------------------|--------------------------|--------------------------|---------|-------|
| Punto de Muestreo | Tipo de Agua | Profundidad del agua (m) | Características del agua | | |
| | | | Cultivos de la zona | Laboreo | Riego |
| BR-1 | Manantial | - | Cereal y viñedo | Si | No |
| BR-2 | Subterráneo (Pozo) | 3 | Cereal y viñedo | Si | No |
| CTS-1 | Subterráneo (Pozo) | 12 | Viñedo | Si | Si |
| NAV-1 | Manantial | - | Viñedo y cereal | Si | No |
| RD-1 | Subterráneo (Pozo) | 4 | Viñedo | Si | Si |
| SVS-1 | Superficial (Arroyo) | - | Viñedo y huerta | Si | Si |
| SVS-2 | Subterráneo (Pozo) | 3 | Viñedo | Si | No |
| SVS-3 | Superficial (Arroyo) | - | Viñedo y cereal | Si | No |
| VB-1 | Subterráneo (Pozo) | 3 | Viñedo y poco cereal | Si | Si |
| AZ-1 | Fuente | - | Cereal y viñedo | Si | Si |
| AB-1 | Manantial | - | Viñedo | Si | No |
| SAS-1 | Superficial (Arroyo) | - | Huerta y viñedo | Si | Si |
| SAS-2 | Fuente | - | Cereal y viñedo | Si | No |
| HRE-1 | Superficial (Río) | - | Viñedo y huerta | Si | Si |
| TRM-1 | Superficial (Río) | - | Viñedo | Si | Si |
| ANG-1 | Superficial (Río) | - | Viñedo y cereal | Si | No |
| CEN-1 | Manantial | - | Viñedo y cereal | Si | Si |
| OLR-1 | Superficial (Arroyo) | - | Cereal y viñedo | Si | Si |
| LG-1 | Superficial (Río) | - | Ninguno | No | Si |

Las muestras se tomaron manualmente en el caso de las fuentes y ríos (Figuras 5 y 6) o mediante bombeo en el caso de los pozos (Figuras 7 y 8). Se introdujeron en botellas de vidrio color topacio para evitar alteraciones con la luz y se transportaron al laboratorio en neveras refrigeradas. En un plazo de 4 días, las muestras se filtraron a través de filtros de nitrocelulosa con membranas de tamaño de poro de 0.45 µm (Millipore) y se mantuvieron refrigeradas a 4°C en la oscuridad antes de realizar la extracción. Los extractos se analizaron antes de dos semanas desde la recogida de las muestras.

Los parámetros fisicoquímicos de las aguas (pH y conductividad eléctrica) se determinaron en campo al recoger las muestras utilizando un dispositivo de medida portátil para cada una de las medidas (PH 25+ y CM 35+) como se puede ver en la Tabla 3.



Figura 5. Fotografías de puntos de muestreo de aguas superficiales. Izquierda (TRM-1) y derecha (ANG-1).



Figura 6. Fotografías de puntos de muestreo de aguas superficiales (arroyos). Izquierda (SAS-1) y derecha (OLR-1).



Figura 7. Fotografías de puntos de muestreo de aguas subterráneas. Izquierda (CEN-1) y derecha (BR-2).



Figura 8. Fotografías de puntos de muestreo de aguas subterráneas. Izquierda (Pozo excavado SVS-2) y derecha (alrededores de SVS-2).

Tabla 3. Parámetros físico-químicos de las muestras de agua recogidas.

| RIOJA ALTA | | | | | | | | | |
|------------|------------------------------|------------|---|------------|---|-------------|---|----------------|---|
| Muestra | Población | Abril 2017 | | Junio 2017 | | Agosto 2017 | | Diciembre 2017 | |
| | | pH | C.E ^a ($\mu\text{S}^*\text{cm}^{-1}$) | pH | C.E ^a ($\mu\text{S}^*\text{cm}^{-1}$) | pH | C.E ^a ($\mu\text{S}^*\text{cm}^{-1}$) | pH | C.E ^a ($\mu\text{S}^*\text{cm}^{-1}$) |
| BR-1 | Briones | 7,88 | 1477 | 7,2 | 1432 | 7,87 | 1289 | 7,90 | 1516 |
| BR-2 | Briones | 7,66 | 1392 | 7,12 | 1329 | 7,86 | 1121 | 8,05 | 1010 |
| CTS-1 | Castilseco | 7,34 | 2550 | 7,05 | 2560 | 7,75 | 2480 | 7,95 | 283 |
| NAV-1 | Navarrete | 7,5 | 1267 | 7,33 | 1215 | 7,93 | 1135 | 8,07 | 1221 |
| RD-1 | Rodezno | 7,48 | 1500 | 6,7 | 1587 | 8,01 | 985 | 8,01 | 1437 |
| SVS-1 | San Vicente de la Sonsierra. | 8,11 | 671 | 7,64 | 636 | - | - | 7,72 | 789 |
| SVS-2 | San Vicente de la Sonsierra. | 7,92 | 1626 | 7,4 | 1632 | 7,85 | 1450 | 7,48 | 1591 |
| SVS-3 | San Vicente de la Sonsierra. | 7,66 | 1922 | 7,23 | 1919 | 7,81 | 1689 | 7,70 | 1743 |
| VB-1 | Villalba de Rioja | 7,67 | 1270 | 7,59 | 1290 | 7,77 | 1177 | 8,16 | 1050 |
| AZ-1 | Azofra | 7,85 | 1939 | 7,16 | 1676 | 7,85 | 1490 | 8,33 | 1841 |
| AB-1 | Ábalos | 7,99 | 870 | 8,03 | 895 | 8,21 | 438 | 8,13 | 842 |
| SAS-1 | San Asensio | 8,02 | 1318 | 5,8 | 809 | 7,85 | 1236 | 8,15 | 1363 |
| SAS-2 | San Asensio | 7,92 | 1420 | 7,16 | 1424 | 7,81 | 1238 | 8,00 | 1337 |
| HRE-1 | Haro (Ebro) | 8,12 | 674 | 7,64 | 824 | 8,08 | 687 | 8,29 | 964 |
| TRM-1 | Torremont albo (Najerilla) | 7,96 | 464 | 8,19 | 475 | 7,94 | 495 | 8,66 | 404 |
| ANG-1 | Anguciana (Oja-Tirón) | 8,19 | 644 | 7,74 | 683 | 8,02 | 841 | 8,31 | 976 |
| CEN-1 | Cenicero | 8,07 | 1264 | 7,29 | 1240 | 8,48 | 262 | 8,41 | 1156 |
| OLR-1 | Ollauri | 8,05 | 1184 | 7,13 | 1090 | 7,91 | 988 | 8,31 | 1101 |
| LG-1 | Logroño | 8,23 | 516 | 8,04 | 703 | 8,03 | 451 | 8,31 | 638 |

4.2 Selección de pesticidas

Se seleccionaron 51 pesticidas entre los más utilizados en la zona en los últimos años de acuerdo con los datos proporcionados por los organismos públicos, los distribuidores de pesticidas y los agricultores de la zona. Entre los que se encuentran los pesticidas que se detectaron en los estudios llevados a cabo en 2011 y algunos nuevos. Se incluyeron en la selección 10 insecticidas, 8 herbicidas, 22 fungicidas y 11 de sus productos de degradación (Tablas 4, 5 y 6).

Los compuestos seleccionados pertenecen a diferentes familias químicas y tienen una amplia gama de propiedades físico-químicas. Algunos de estos compuestos y sus principales productos de degradación están incluidos en la lista de 33 sustancias controladas con carácter prioritario en el agua establecida por la UE (CE, 2008).

Tabla 4. Insecticidas y productos de degradación analizados en las aguas naturales. Los analitos con letras entre paréntesis corresponden a compuestos de degradación de los productos con la misma letra.

| ANALITO | Uso | Solubilidad (mg L ⁻¹) | Kow | Índice GUS | DT50 (días) |
|--------------------------|-------------|--------------------------------------|-------|---------------|----------------|
| Acefato | Insecticida | 790000 | -0.85 | 1.76 | 3 |
| Pirimidinol (d) | Prod. Degr. | - | 0.7 | 6.81 | - |
| Imidacloprid | Insecticida | 610 | 0.57 | 3.76 | 191 |
| Dimetoato | Insecticida | 39800 | 0.704 | 1.05 | 2.6 |
| Pirimicarb | Insecticida | 3100 | 2.48 | 2.52 | 34.3 |
| Metidation | Insecticida | 240 | 2.57 | 1.4 | 10 |
| Metoxifenocide | Insecticida | 3.3 | 3.72 | 3.02 | 146 |
| Azinfos-metil | Insecticida | 28 | 2.96 | 1.42 | 10 |
| Clorpirifos ^l | Insecticida | 1.05 | 4.7 | 0.17 | 76 |
| Clorpirifos-oxon (l) | Prod. Degr. | - | - | - | - |
| Indoxacarb | Insecticida | 200 | 4.6 | 0.13 | 5 |
| Hexitiazox | Acaricida | 0.1 | 2.67 | 0.03 | 30 |

Solubilidad en agua a 20 °C, log Kow coeficiente de partición octanol/agua a pH 7 y 20°C, DT50 Vida media del compuesto en el suelo, Índice GUS indicador de contaminación potencial que permite clasificar los pesticidas en lixiviables (GUS >2.8), no lixiviables (GUS < 1.8) y de transición (1.8 < GUS < 2.8) (PPDB, PesticidePropertiesDataBase, 2017).

Tabla 5. Fungicidas y productos de degradación analizados en las aguas naturales. Los analitos con letras entre paréntesis corresponden a compuestos de degradación de los productos con la misma letra.

| ANALITO | Uso | Solubilidad (mg L ⁻¹) | Kow | Índice GUS | DT50 (días) |
|--------------------------|-------------|-----------------------------------|------|------------|-------------|
| Metalaxil ^{a,h} | Fungicida | 8400 | 2.5 | 3.02 | 45 |
| CGA-62826 (a) | Prod. Degr. | - | - | - | 31.2 |
| CGA 92370 (h) | Prod. Degr. | - | - | - | - |
| Carbendazim | Fungicida | 8 | 1.48 | 2.64 | 40 |
| Cimoxanil | Fungicida | 780 | 0.67 | -0.37 | 0.7 |
| Flutriafol | Fungicida | 95 | 2.3 | 5.29 | 1358 |
| Cyproconazole | Fungicida | 93 | 3.18 | 3.52 | 150 |
| Nuarimol | Fungicida | 26 | 2.5 | 2.43 | 78 |
| Azoxistrobin | Fungicida | 6 | 3.95 | 3.84 | 131 |
| Boscalida | Fungicida | 4.6 | 2.96 | 2.66 | 200 |
| Iprovalicarb | Fungicida | 17.8 | 3.2 | 2.35 | 10.5 |
| Miclobutanil | Fungicida | 132 | 2.94 | 3.54 | 365 |
| Triadimenol | Fungicida | 72 | 3.18 | 3.75 | 250 |
| Pirimetanil | Fungicida | 121 | 2.84 | 2.65 | 55 |
| Dimetomorf | Fungicida | 28.95 | 2.63 | 2.56 | 57 |
| Penconazol | Fungicida | 73 | 3.7 | 1.51 | 117 |
| Fluopiram | Fungicida | 16 | 3.3 | 3.87 | 309 |
| Fenbuconazol | Fungicida | 2.47 | 3.79 | 0.77 | 60 |
| Kresoxim-metil | Fungicida | 2 | 3.4 | 1.82 | 16 |
| Benalaxil | Fungicida | 28.6 | 3.54 | 0.51 | 33.2 |
| Tebuconazol | Fungicida | 36 | 3.7 | 2 | 63 |
| Ciprodinil | Fungicida | 13 | 4 | 1.2 | 37 |
| Bupirimato | Fungicida | 13.06 | 3.68 | 1.47 | 79 |
| Trifloxistrobin | Fungicida | 0.61 | 4.5 | 0.53 | 0.34 |

Solubilidad en agua a 20 °C, log Kow coeficiente de partición octanol/agua a pH 7 y 20 °C, DT50 Vida media del compuesto en el suelo, Índice GUS indicador de contaminación potencial que permite clasificar los pesticidas en lixiviables (GUS > 2.8), no lixiviables (GUS < 1.8) y de transición (1.8 < GUS < 2.8) (PPDB, PesticidePropertiesDataBase, 2017)

Tabla 6. Herbicidas y productos de degradación analizados en las aguas naturales. Los analitos con letras entre paréntesis corresponden a compuestos de degradación de los productos con la misma letra.

| ANALITO | Uso | Solubilidad (mg L ⁻¹) | Kow | Índice GUS | DT50 (días) |
|----------------------------------|-------------|--------------------------------------|------|------------|-------------|
| Atracinab,c,e,f,g | Herbicida | 35 | 1.75 | 2.11 | 42 |
| DIHA (b) | Prod. Degr. | - | - | - | - |
| DEHA (c) | Prod. Degr. | - | - | - | - |
| DIA (e) | Prod. Degr. | 670 | - | - | - |
| HA (f) | Prod. Degr. | - | - | - | - |
| DEA (g) | Prod. Degr. | 3200 | - | 3.54 | - |
| Terbutilacina ^{b,e,i,k} | Herbicida | 6.6 | 3.4 | 3.07 | 75.1 |
| Fluometuron | Herbicida | 111 | 1.7 | 2.73 | 86 |
| HTbz (i) | Prod. Degr. | 7.19 | - | 4.59 | - |
| DETbz (k) | Prod. Degr. | 327.1 | - | 3.54 | - |
| Linuron | Herbicida | 63.8 | 3.0 | 2.03 | 57.6 |
| Metolalcloro | Herbicida | 530 | 3.4 | 3.32 | 90 |
| Diflufenican | Herbicida | 0.05 | 4.2 | 1.51 | 180 |
| Oxifluorfen | Herbicida | 0.116 | 4.5 | 0.26 | 138 |
| Etofumesato | Herbicida | 50 | 2.7 | 3.38 | 21.6 |

Solubilidad en agua a 20 °C, log Kow coeficiente de partición octanol/agua a pH 7 y 20 °C, DT50 Vida media del compuesto en el suelo, Índice GUS indicador de contaminación potencial que permite clasificar los pesticidas en lixiviables (GUS > 2.8), no lixiviables (GUS < 1.8) y de transición (1.8 < GUS < 2.8) (PPDB, PesticidePropertiesDataBase, 2017).

4.3 Metodología analítica

La determinación y cuantificación de los pesticidas en este programa de monitorización se ha llevado a cabo a través de un método multiresiduo basado en la extracción en fase sólida (SPE) y el análisis por cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (LCMS) de manera que se pudieran obtener resultados fiables.

Este método permite la determinación de los compuestos de interés por debajo del nivel establecido por la Unión Europea para aguas de consumo humano con una precisión (desviaciones estándar relativas inferiores al 18%) y una exactitud (con recuperaciones mayores del 61%) adecuadas. El desarrollo, optimización y validación del método de extracción y análisis aplicado fue descrito por Herrero-Hernández y col. (Journal of Hydrology; 2013).

En primer lugar, en un plazo de 4 días después del muestreo, las muestras se filtraron a través de filtros de nitrocelulosa con membranas de tamaño de poro de 0.45 μm (Millipore) y se mantuvieron refrigeradas a 4°C en oscuridad antes de realizar la extracción.

La preconcentración de los pesticidas se llevó a cabo mediante extracción en fase sólida (SPE) en un colector de extracción Waters (Milford, MA, EE.UU.) pasando un volumen de 500 mililitros a través de los cartuchos Oasis HLB con una bomba peristáltica Gilson Minipuls 2 HP 8 a un caudal de 7 mililitros minuto.

Los cartuchos fueron previamente acondicionados con 5 mL de acetona, 5 mL de acetonitrilo y 5 mL de agua UHQ. Una vez preconcentradas las muestras de agua, los cartuchos se secaron en una corriente de aire bajo un vacío de -20 mm Hg durante 5 min.

Los componentes retenidos se eluyeron con 4 mL de acetonitrilo y 4 mL de acetona. La fase orgánica obtenida se evaporó bajo una corriente de nitrógeno a 35 °C en un evaporador EVAEC2L (VLM GmbH, Bielefeld, Alemania) y los residuos secos obtenidos se redisolviaron en 0.5 mL de metanol. A continuación, se filtraron a través de filtros GHP Acrodisc de 0.45 μm (Waters Corporation) en viales LC y se analizaron mediante cromatografía líquida de alta resolución con detección por espectrometría de masa (LCMS) (Figura 9).

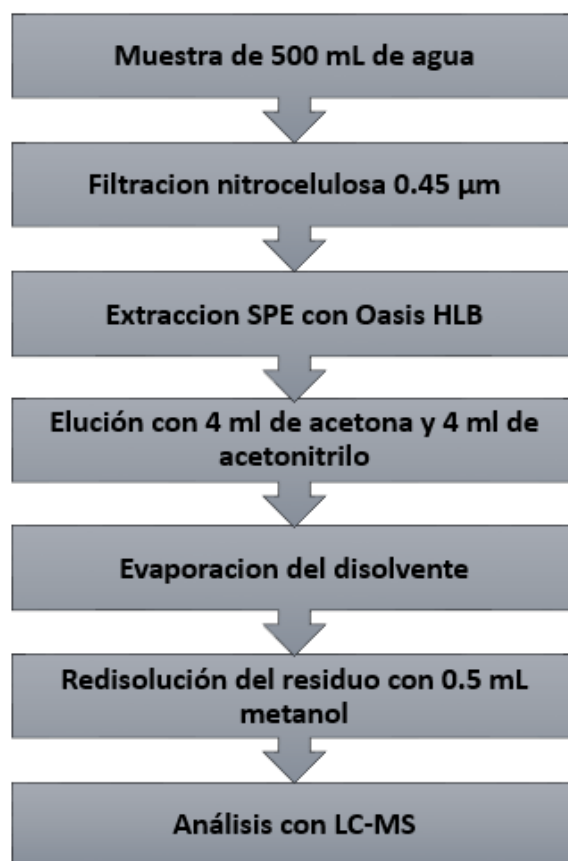


Figura 9. Metodología analítica.

El análisis mediante HPLC-MS se llevó a cabo en un sistema Waters e2695 (Milford, MA, USA) equipado con un dispositivo multidisolvente y un muestreador automático acoplado a un espectrómetro de masas MicromassZQ con una interfase ESI y el software Empower como sistema de adquisición y procesamiento de datos. Los parámetros del MS fueron los siguientes:

- Voltaje del capilar: 3.1 kV.
- Temperatura de la fuente: 120 °C.
- Temperatura del cono: 20 °C.
- Temperatura de desolvatación: 300 °C.
- El flujo del gas de desolvatación: 400 L h⁻¹.
- El flujo del gas del cono: en 60 L h⁻¹.

Los pesticidas se separaron en una columna empaquetada Luna PFP2 (150 mm × 4.60 mm) con tamaño de partículas de 3.0 µm (Phenomenex, Torrance, CA, USA) empleando una precolumna C18 Waters Sentry (Waters, Milford, MA, USA). La fase móvil empleada fue metanol (disolvente A) y tampón formiato amónico 5 mM a pH = 5 (disolvente B). El gradiente de elución fue el siguiente:

La fase móvil inicial con 65 % de metanol se incrementó linealmente hasta el 75 % en 5 minutos y se volvió a incrementar hasta el 100 % en 8 minutos manteniéndose constante otros 6 minutos. El porcentaje de metanol se volvió a incrementar hasta el 100 % en 8 minutos y se mantuvo constante durante 3 minutos; volviendo a las condiciones iniciales en 1 minuto con un tiempo de equilibración de 5 minutos. El flujo utilizado fueron 0.3 mL min⁻¹ y el volumen de inyección 20 µL.

Las condiciones de operación del espectrómetro de masas fueron optimizadas en el modo scan (*m/z* 50500). El análisis cuantitativo se efectuó empleando el área de pico de cada compuesto obtenida del cromatograma total de iones (TIC) en modo SIM.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Monitorización de los pesticidas en el área estudiada

Se evaluó la presencia de residuos de pesticidas en las muestras de agua de cada campaña de muestreo, determinando las concentraciones y la frecuencia con la que cada compuesto fue encontrado en las muestras de agua. Los resultados indican que la mayoría de los pesticidas incluidos en el estudio fueron determinados en una o más de las muestras de alguna de las campañas.

De los 51 compuestos incluidos en este estudio, únicamente no se detectaron en ninguna de las muestras analizadas en ninguno de los 4 periodos de muestreo los insecticidas acefato y dimetoato, el herbicida linuron y los productos de degradación de la atrazina, DIHA, DEHA, DIA y HA y el fungicida trifloxistrobin.

En el muestreo del mes de abril, se observa que se detectan un total de 20 pesticidas y 3 productos de degradación de los 43 totales (Figura 10).

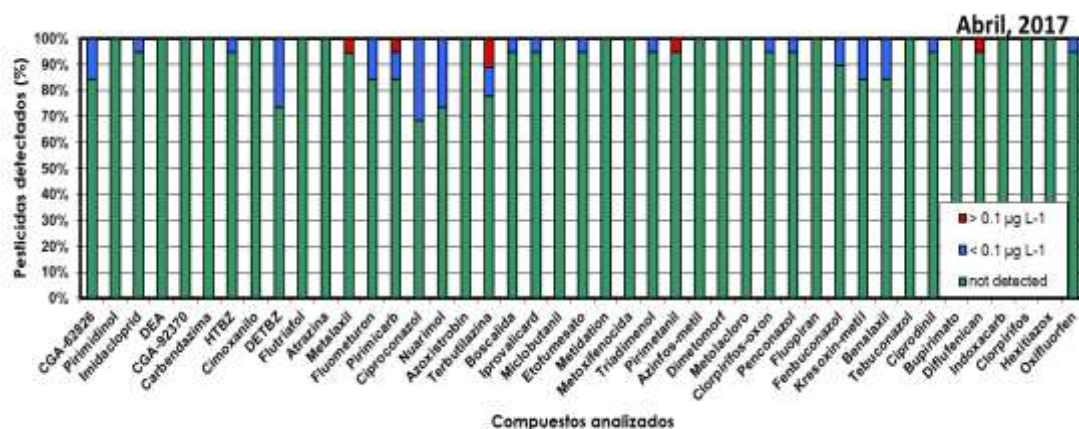


Figura 10. Pesticidas detectados ($\mu\text{g L}^{-1}$) en el muestreo de abril.

En el mes de abril se puede observar que los compuestos que se han detectado en concentraciones mayores a $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ son 5. El pesticida que se detectó en mayor concentración fue el diflufenican ($0,233 \mu\text{g L}^{-1}$) presente únicamente en el 5% de muestras totales. Por otro lado, tenemos la terbutilazina detectado en una concentración máxima de $0,199 \mu\text{g L}^{-1}$ y presente en el 11% de muestras totales.

Los herbicidas encontrados en este muestreo fueron 7, aparte del diflufenican y la terbutilazina que son muy poco solubles en agua, también se ha encontrado en el 26% de las muestras DETBZ que es un producto de degradación de la terbutilazina. Este herbicida fue ampliamente utilizado durante algunos años, aunque en la actualidad se utiliza menos o incluso no se utiliza, pero aún se siguen detectando altas concentraciones junto con sus productos de degradación. Como se ha comentado anteriormente el diflufenican es el compuesto que se detectó en mayor concentración a pesar de ser un pesticida que apenas es lixiviable y que tiene un DT50 en 180 días por

lo tanto tarda mucho en degradarse, se presencia puede deberse a aplicaciones del verano anterior. Otros herbicidas que se han detectado fueron fluometuron, oxifluorfen y etofumesato.

Los insecticidas encontrados en este muestreo fueron 3. El que se detectó en mayor concentración fue el pirimicarb con una concentración máxima de $0,170 \mu\text{g L}^{-1}$ presente únicamente en un 5% de muestras totales. Además del pirimicarb los otros dos productos detectados fueron el imidacloprid y clorpirifos-oxon.

Los fungicidas encontrados en este muestreo fueron 13. Los que se encontraron en mayor concentración fueron el pirimetanil y el metalaxil con unas concentraciones máximas de $0,161$ y $0,145 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. También se encontró uno de los productos de degradación del metalaxil, el CGA-62826 pero sin sobrepasar los límites. Los que se detectaron en un mayor número de muestras fueron el ciproconazol y el nuarimol presentes en un 32% y 26% de las muestras, puesto que el ciproconazol y el nuarimol tienen un alto índice de gus 3,52 y 2,42 respectivamente y además una persistencia alta, estos se aplicaron en los primeros tratamientos y por este índice tan alto, han pasado a las aguas rápidamente y por su alta persistencia no se han degradado todavía.

En el muestreo del mes de junio, se observa que se detectan un total de 18 pesticidas y 4 productos de degradación de los 43 totales (Figura 11).

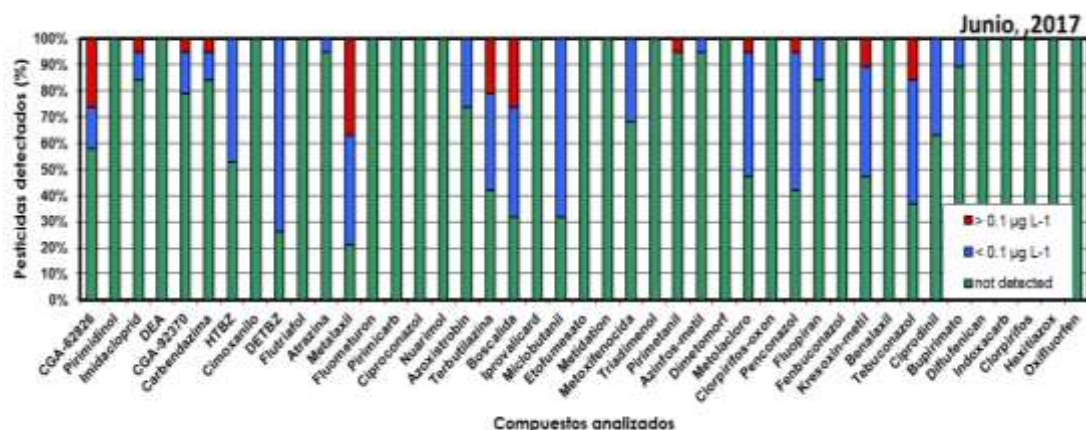


Figura 11. Pesticidas detectados ($\mu\text{g L}^{-1}$) en el muestreo de junio.

En el mes de junio podemos observar que los compuestos que se han detectado en concentraciones mayores a $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ son 12. El pesticida que se detectó en mayor concentración fue el metalaxil ($1,291 \mu\text{g L}^{-1}$) presente en un 80% de las muestras totales. Seguido del metalaxil tenemos el insecticida imidacloprid con una concentración máxima de $0,784 \mu\text{g L}^{-1}$ y presente en el 16% de muestras totales.

Los herbicidas encontrados en este muestreo fueron 5. Entre ellos los más detectados fueron la terbutilazina y sus productos de degradación HTBZ y DETbz. Estos productos de degradación fueron encontrados en un 47% y en un 73% de

las muestras totales. La terbutilazina se detectó en un 52% de muestras totales, pero con una concentración máxima de $0,452 \mu\text{g L}^{-1}$. Este herbicida se utiliza de normal en marzo-abril para eliminar las malas hierbas anuales ya que crea competencia en viñedo, puesto que se lixivia rápidamente y posee un DT50 de 75 días puede ser que se haya detectado en estas concentraciones y en este periodo en las aguas.

Los insecticidas encontrados en este muestreo fueron 3. El insecticida que más se detectó fue la metoxifenocida presente en un 32% de muestras totales. El único insecticida con una concentración superior a $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ fue el Imidacloprid ($0,784 \mu\text{g L}^{-1}$).

Los fungicidas encontrados en este muestreo fueron 14. El producto que más se detectó entre los puntos de muestreo (78%) fue el metalaxil, con una concentración máxima de $1,291 \mu\text{g L}^{-1}$ además de sus dos compuestos de degradación el CGA-62826 y CGA-92370. La boscalida también pasa el límite legal con $0,204 \mu\text{g L}^{-1}$. Menores repeticiones tuvieron también los fungicidas tebuconazol, kresoxin-metil y pirimetanil con unas concentraciones máximas de $0,333$, $0,531$ y $0,151 \mu\text{g L}^{-1}$. No sobrepasaron el límite, pero fueron detectados en un 69% y un 52% de muestras totales los fungicidas miclobutanil y penconazol.

Cabe resaltar que 9 de los 14 fungicidas detectados sobrepasan el límite legal de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ en este muestreo ya que en mayo-junio se trata mucho la viña con este tipo de productos ya que se utilizan contra el mildiu y oidio (<https://www.terralia.com/>).

En el muestreo del mes de agosto, se observa que se detectan un total de 27 pesticidas y 5 productos de degradación de los 43 totales (Figura 12).

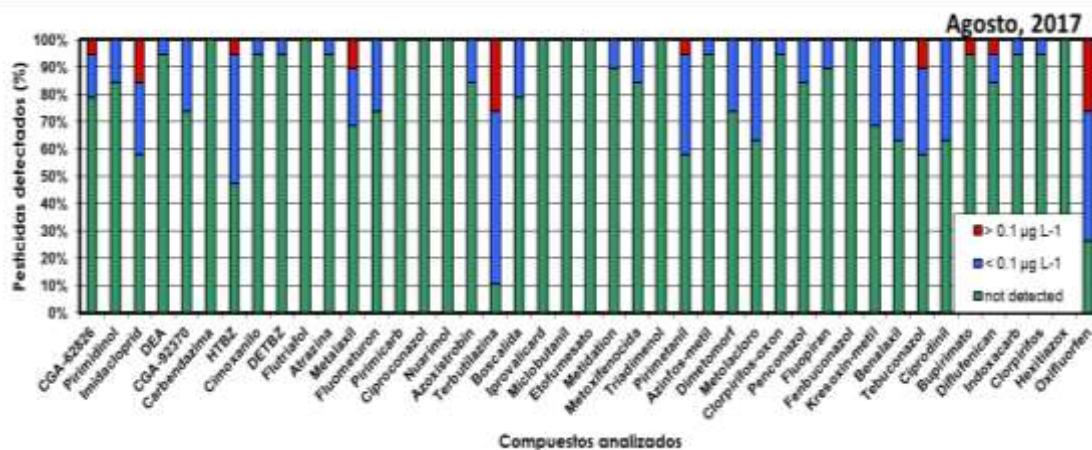


Figura 12. Pesticidas detectados ($\mu\text{g L}^{-1}$) en el muestreo de agosto.

En el mes de agosto podemos observar que los compuestos que se han detectado en concentraciones mayores a $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ son 9. El pesticida se detectó en mayor concentración fue el oxifluorfen ($2,390 \mu\text{g L}^{-1}$), la más alta de todo el análisis con un 73% de las muestras totales. Por otro lado, tenemos el imidacloprid detectado con una concentración máxima de $1,880 \mu\text{g L}^{-1}$, el segundo más alto en todo el análisis y presente en el 42% de muestras totales.

Los herbicidas encontrados en este muestreo fueron 8, aparte del oxifluorfen, la terbutilazina también se ha encontrado con una concentración de $0,316 \mu\text{g L}^{-1}$ pero en una cantidad de muestreo detectada del 89%. Junto a ella se detectaron dos de sus productos de degradación, pero el HTBZ en más puntos (52%). También se detectó la atrazina y un producto de degradación DEA, pero en cantidades mínimas. Otros herbicidas que se han detectado fueron metalacloro, fluometuron o diflufenican. Las mayores concentraciones fueron detectadas en aguas superficiales ya que por ejemplo el oxifluorfen es muy poco lixiviable, se queda en la superficie durante mucho tiempo y puede ser arrastrado hasta ríos u arroyos.

Los insecticidas encontrados en este muestreo fueron 8, aparte del imidacloprid, también se ha encontrado la metoxifenocida con un 16% de muestras totales, pero sin superar el límite máximo de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$. Otros insecticidas que se han detectado fueron clorpirifos e indoxacarb, pero en cantidades mínimas. El uso de estos productos para la polilla del racimo en viñedo hace que en agosto aparezcan más insecticidas diferentes, aunque se suelen degradar medianamente rápido.

Los fungicidas encontrados en este muestreo fueron 15. El Metalaxil y el tebuconazol fueron los más detectados con un 32% y un 42% de las muestras totales y con unas concentraciones máximas de $0,182$ y $0,208 \mu\text{g L}^{-1}$. Pero el fungicida que más concentración obtuvo fue el bupirimato con una concentración de $0,309 \mu\text{g L}^{-1}$ y solo una muestra detectada. Otros fungicidas que se han detectado, pero en menor concentración fueron el pirimetanil, benalaxil y ciprodinil con un 32% de muestra. Por ejemplo, el tebuconazol se utiliza para el oidio y en julio-agosto es cuando más hay que tratar esta plaga.

En el mes de agosto se observa un aumento del número de pesticidas que se detectaron y que superaron el valor permitido. Además, también se incrementaron los valores de las concentraciones ya que es cuando más productos se aplican al viñedo es en los meses de junio, julio y agosto.

En el muestreo del mes de diciembre, se observa que se detectan un total de 23 pesticidas y 4 productos de degradación de los 43 totales (Figura 13).

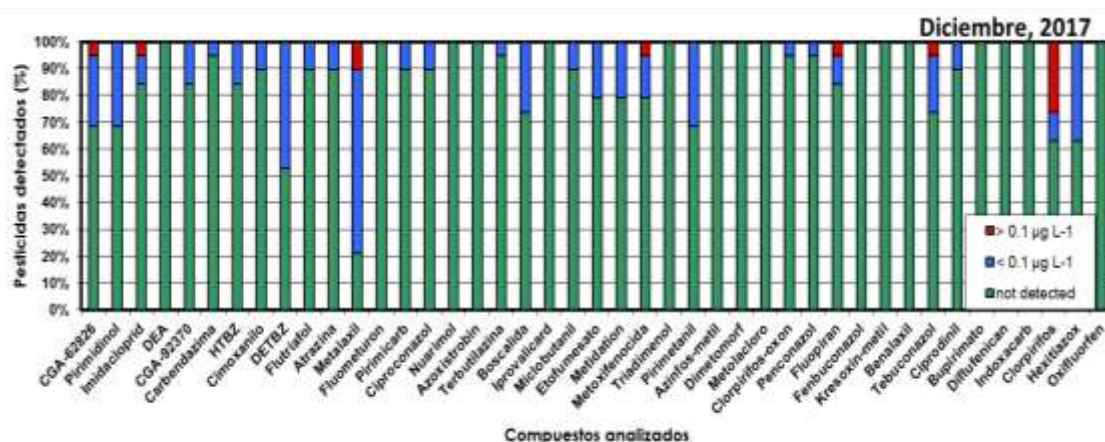


Figura 13. Pesticidas detectados ($\mu\text{g L}^{-1}$) en el muestreo de diciembre.

En el mes de diciembre podemos observar que los compuestos que se han detectado en concentraciones mayores a $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ son 7. El pesticida que se detectó en mayor concentración fue el tebuconazol con una concentración máxima de $0,939 \mu\text{g L}^{-1}$. El insecticida Imidacloprid con una concentración máxima de $0,856 \mu\text{g L}^{-1}$ también fue detectado. Pero el metalaxil está en casi todos los puntos de muestreo y superó el valor legal.

Los herbicidas encontrados en este muestreo fueron 5. Sorprende otra vez que se haya detectado la atrazina en cantidades mínimas estando prohibido desde 2004. El etofumesato también fue detectado concentraciones mínimas y un 21% de muestras totales. Pero como en todo el análisis la terbutilazina volvió a ser detectada junto con sus productos de degradación en concentraciones mínimas.

Los insecticidas encontrados en este muestreo fueron 8. Aparte del imidacloprid, se detectó el clorpirifos con un 37% de muestras totales y una concentración máxima de $0,145 \mu\text{g L}^{-1}$. Otros insecticidas que se han detectado fueron el piridiminol, metidation, pirimicarb y hexitiazox, pero no superaron el límite legal.

Los fungicidas encontrados en este muestreo fueron 14. El pesticida que se detectó en mayor concentración fue el tebuconazol con una concentración máxima de $0,939 \mu\text{g L}^{-1}$ y a continuación el fluopiran con una concentración máxima de $0,686 \mu\text{g L}^{-1}$. El fungicida que más veces se detectó fue el metalaxil (68%) con una concentración máxima de $0,124 \mu\text{g L}^{-1}$ y sus dos productos de degradación CGA-62826 CGA-92370.

En el mes de diciembre se observó un descenso del número de pesticidas que se detectan y que superan el valor permitido. Además, también descienden los valores de las concentraciones máximas. Se produjo un aumento de los insecticidas y con las lluvias de otoño se lava más el suelo. En este mes apenas se trata la viña.

Otros compuestos solamente fueron detectados en algunos de los muestreos, sin superar el valor de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, como los insecticidas indoxacarb, axinfos-metil y hexitiazox, los fungicidas flutriafol, iprovalicarb, triadimenol, dimetomorf y fembuconazol y respecto a herbicidas, el metabolito de la atrazina DEA y el fluometuron.

5.2 Variación temporal de la presencia de pesticidas.

En la figura 14 se puede observar cómo los fungicidas son los pesticidas más detectados en cada uno de los muestreos al estar en una zona donde las condiciones climáticas requieren de su utilización ya que si no se perdería gran parte de la cosecha. Enfermedades como el mildiu y el oidio se tratan con fungicidas. Este hecho coincide con los datos aportados por AEPLA y el ministerio, estos datos ponen de manifiesto que este tipo de pesticidas son los más vendidos en La Rioja, bastante por encima de los herbicidas y de los insecticidas.

Respecto a los insecticidas se ve una subida de pesticidas detectados en los meses de agosto y diciembre ya que se utilizan contra la polilla del racimo y su proceso de degradación suele durar unos 3 meses de media.

En cambio, en los herbicidas también aumenta en agosto puesto que se utilizan para eliminar las malas hierbas que aparecen en el viñedo y crean competencia quitándole humedad y agua a la vid. Además, algunos pesticidas tienen una persistencia elevada y suelen aparecer transcurrido un cierto tiempo desde la aplicación.

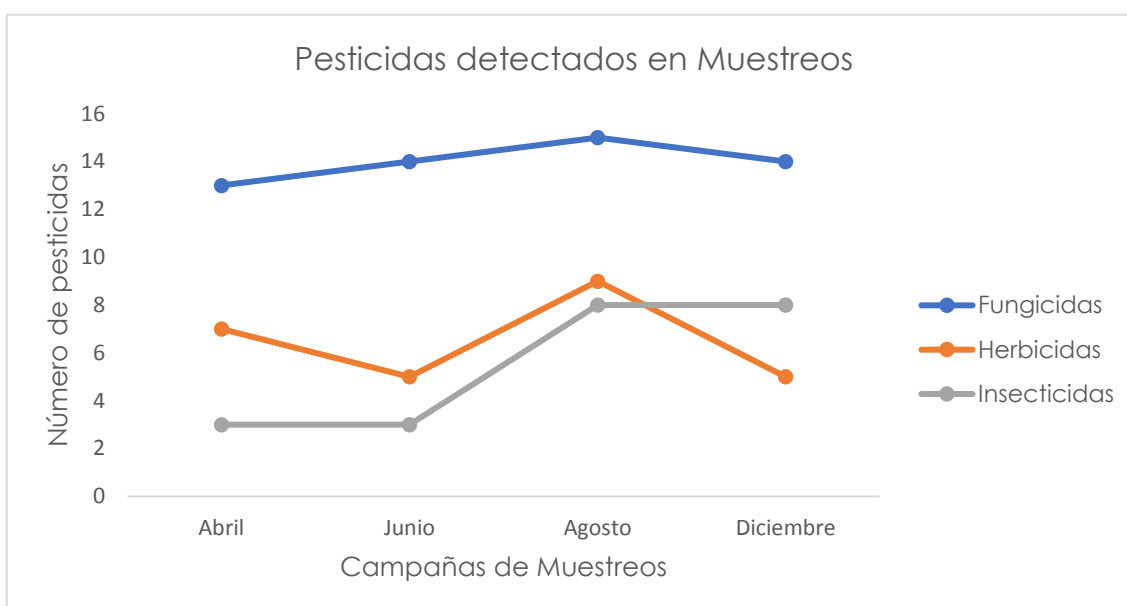


Figura 14. Comparativa del número de detecciones de productos por campaña de muestreo.

En la figura 15 se puede observar como en el muestreo llevado a cabo en abril apenas se sobrepasa el límite legal, pero entre junio y agosto que es cuando más se aplican los fungicidas se produce un aumento considerable de las concentraciones máximas superando el límite legal en la mayoría de ellas. El metalaxil lo supera en junio en 13 veces el valor permitido y en agosto su producto de degradación el CGA-62826 aproximadamente también.

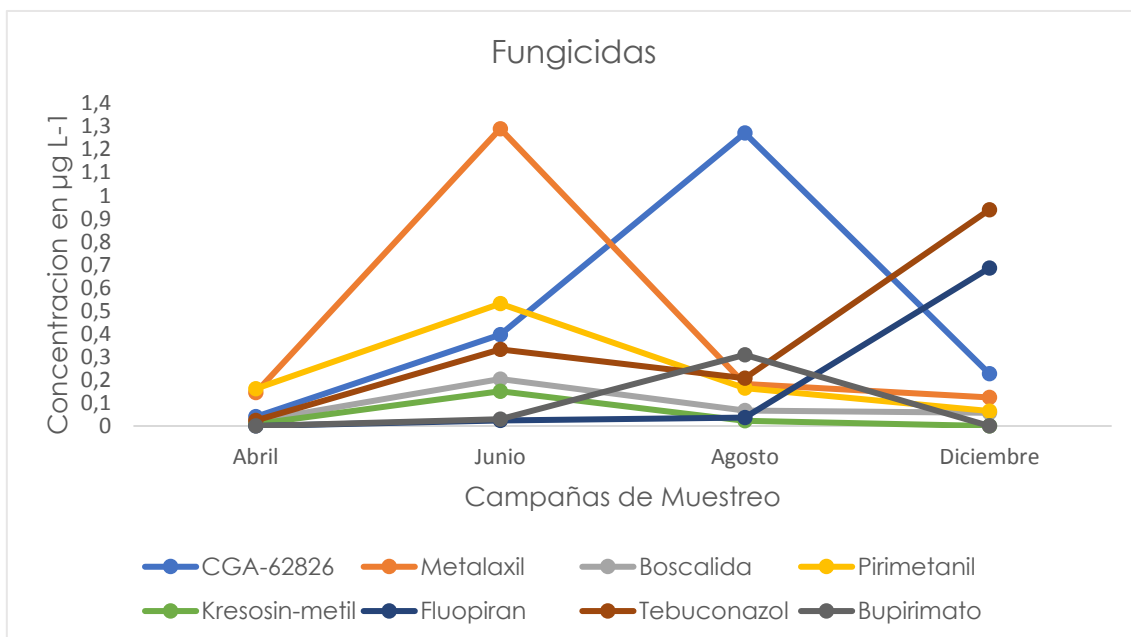


Figura 15. Comparativa de la concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$) de los fungicidas más detectados en los muestreos.

En la figura 16 se puede observar que en abril algunos herbicidas sobrepasan el límite legal, esto es de la aplicación del año anterior cuando se preparan los suelos para el cultivo y que posiblemente estén degradándose. La terbutilazina aparece junto con su producto de degradación en todos los muestreos. El herbicida detectado en mayor concentración fue el oxifluorfen en agosto. En diciembre apenas sobrepasan el límite legal.

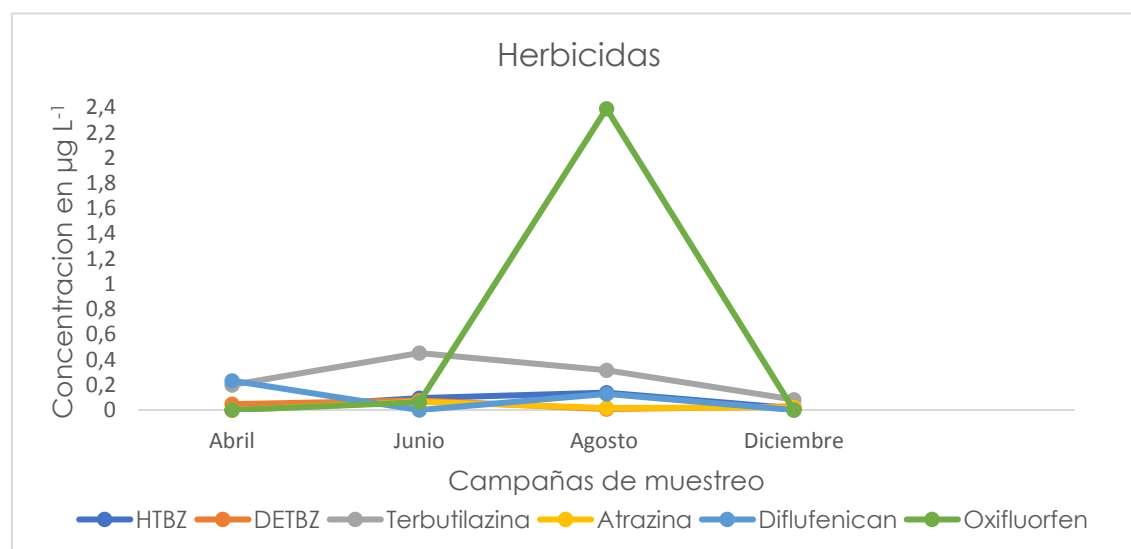


Figura 16. Comparativa de la concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$) de los herbicidas más detectados en los muestreos.

En la figura 17 se puede observar como en el muestreo llevado a cabo en abril apenas sobrepasan el límite legal excepto el pirimicarb. pero entre abril y agosto que es cuando más se aplican algunos insecticidas se produce un considerable aumento del imidacloprid llegando a superar en 18 veces el valor permitido, como se lixivia muy rápido llega a las aguas subterráneas muy rápido y tarda bastante en degradarse, por eso en diciembre baja su concentración.

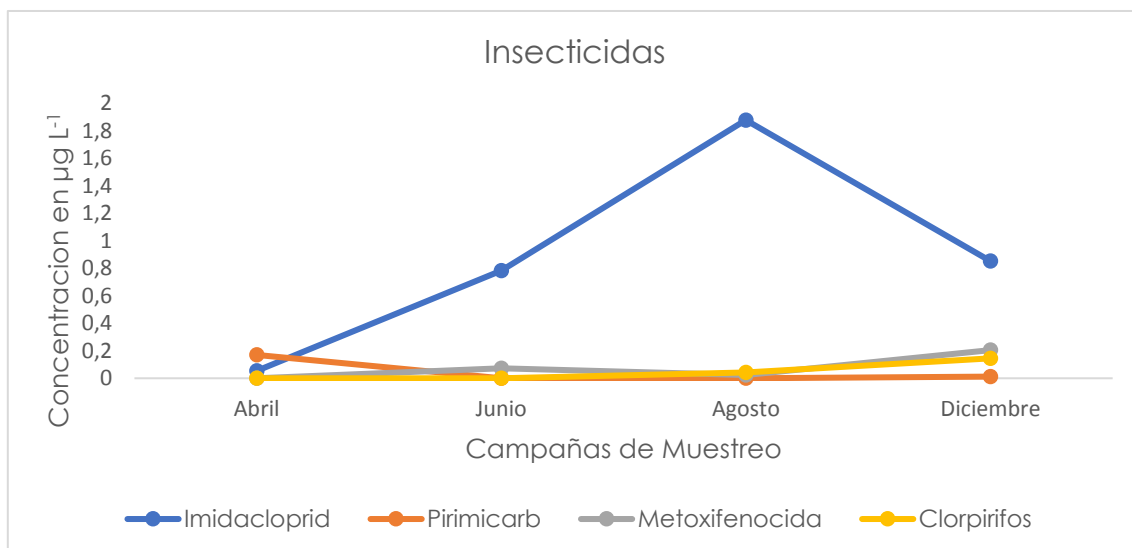


Figura 17. Comparativa de la concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$) de los insecticidas más detectados en los muestreos.

En todos los casos los compuestos que se han detectado en un mayor número de muestras y en mayor concentración coinciden con aquellos que más se aplican en esta zona y/o que presentan valores del índice GUS más elevados. En el caso de los fungicidas algunos de los compuestos que se encuentran en mayor proporción son el metalaxil, sus productos de degradación, el tebuconazol, el fluopiram, la boscalida o el primetaniil; todos ellos presentan valores del índice GUS superiores a 2,8 (el metalaxil y el fluopiram) y por tanto son clasificados como lixiviables o próximos a dicho valor (boscalida, primetaniil, tebuconazol).

En el caso de los herbicidas, que serían los segundo en importancia, los compuestos que se han detectado en mayores concentraciones o de forma más habitual han sido la terbutilazina, sus productos de degradación, compuestos que estarían clasificados como lixiviables; el oxifluorfen y el diflufenican, herbicidas que se aplican en bastante proporción y que presentan tiempos de vida media de 138 y 180 días respectivamente. Mientras que en el caso de los insecticidas el que se ha detectado en mayor proporción es el imidacloprid, compuesto que presenta un índice GUS de 3,76 y un tiempo de vida media de 191 días. Otros insecticidas que también se han encontrado en diferentes muestras han sido la metoxifenocida, también clasificado como lixiviable; el pirimicarb y el clorpirifos, con valores de índice GUS próximos a 2,8.

Por lo tanto, se observa una clara relación entre el valor de dicho parámetro y aquellos compuestos que más se detectan, lógicamente cuando son compuestos que son aplicados en el viñedo, en este caso de la subzona Rioja Alta.

5.3 Evolución de la cantidad de pesticidas totales en los puntos de muestreo.

En la tabla 7, se puede observar la evolución de las cantidades totales de pesticidas en los 19 puntos de muestreo. Trece de los diecinueve puntos de muestreo sobrepasaron el límite legal de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ en alguna de las 4 campañas de muestreo.

| Puntos de Muestreo | Abril | Junio | Agosto | Diciembre |
|--------------------|-------|-------|--------|-----------|
| BR-1 | 0,111 | 0,095 | 0,242 | 0,117 |
| BR-2 | 0 | 0,039 | 0,175 | 0,241 |
| CTS-1 | 0,035 | 0,531 | 0,484 | 2,881 |
| NAV-1 | 0,042 | 0,437 | 0,298 | 0,217 |
| RD-1 | 0,099 | 1,28 | 1,377 | 0,190 |
| SVS-1 | 0,015 | 0,945 | 0 | 0,198 |
| SVS-2 | 0 | 0,249 | 2,723 | 0,140 |
| SVS-3 | 0,021 | 0,086 | 0,276 | 0,462 |
| VB-1 | 0,644 | 3,247 | 0,825 | 0,861 |
| AZ-1 | 0 | 0,504 | 0,526 | 0,270 |
| AB-1 | 0,005 | 1,075 | 0,456 | 0,150 |
| SAS-1 | 0,311 | 1,047 | 2,578 | 0,241 |
| SAS-2 | 0,008 | 0,043 | 3,623 | 0,000 |
| HRE-1 | 0,062 | 0,296 | 0,116 | 0,164 |
| TRM-1 | 0,05 | 1,277 | 0,677 | 0,109 |
| ANG-1 | 0,077 | 0,551 | 0,179 | 0,121 |
| CEN-1 | 0,138 | 1,007 | 0 | 0,173 |
| OLR-1 | 0,332 | 0,495 | 0,429 | 0,109 |
| LG-1 | 0,016 | 1,622 | 0,601 | 0,236 |

Tabla 7. Evolución de la cantidad de pesticidas totales ($\mu\text{g L}^{-1}$) en los puntos de muestreo.

En la figura 18 se puede observar cómo ocho puntos de muestreo donde se recogían agua subterránea de los once totales supera en alguna campaña de muestreo el valor total legal de acumulación de pesticidas.

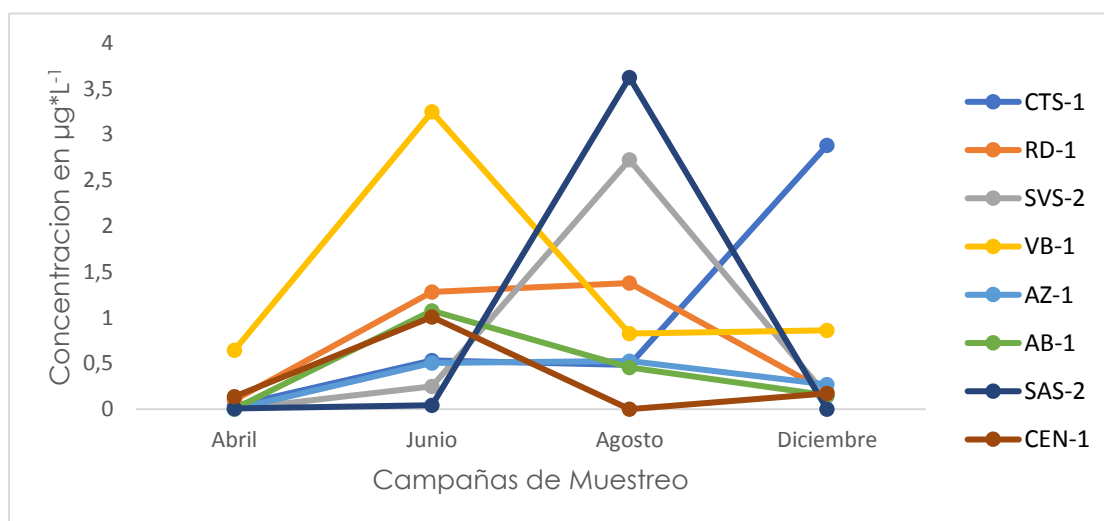


Figura 18. Puntos de muestreo de aguas subterráneas con una concentración total superior a $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$.

En la figura 19 se puede observar cómo cinco puntos de muestreo donde se recogían agua superficial de los ocho totales supera en alguna campaña de muestreo el valor total legal de acumulación de pesticidas.

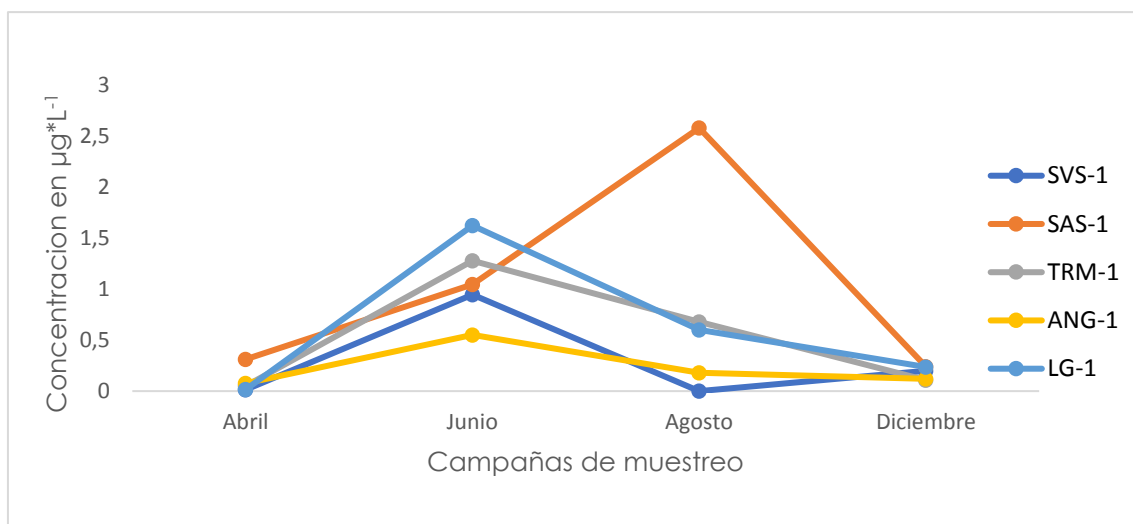


Figura 19. Puntos de muestreo de aguas superficiales con una concentración total superior a $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$.

En la figura 20, se puede observar cómo en abril y diciembre que es cuando no se aplican apenas pesticidas hay muy pocos puntos de muestreo que superen el límite legal total, en cambio en los meses de junio y agosto aumenta ese valor ya que es cuando se están utilizando estos productos para tratar cualquier tipo de enfermedad, hongos e insectos en el viñedo.

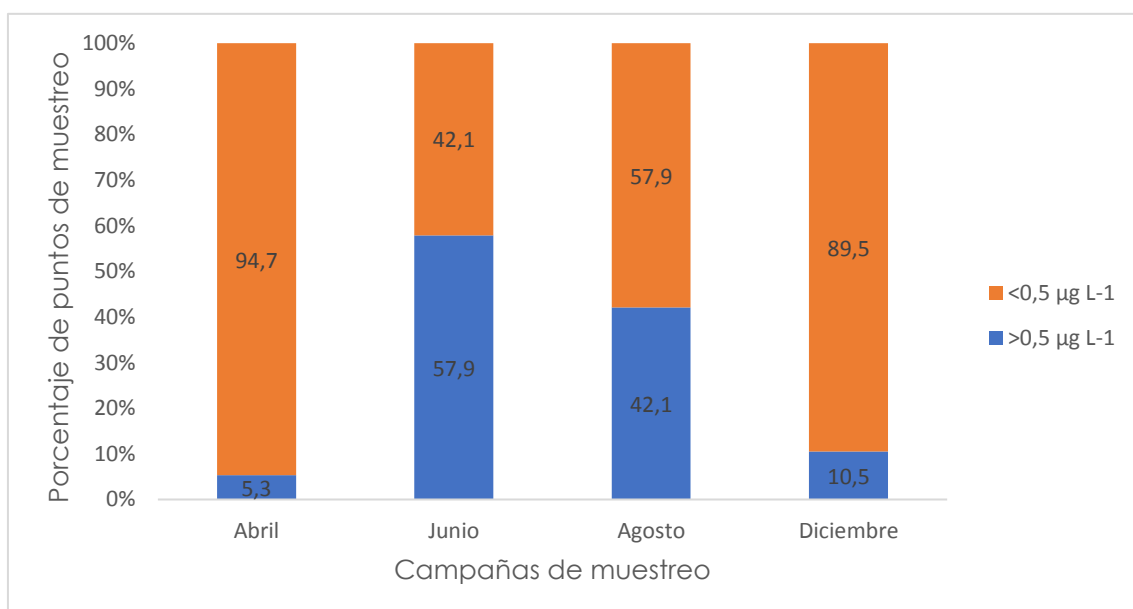


Figura 20. Porcentaje de puntos de muestreo que superan o no superan el límite legal total de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$.

5.4 Comparación resultados 2011-2017

El trabajo llevado a cabo en 2011 puso de manifiesto como el uso de la terbutilazina se había incrementado en los últimos años al ser utilizada en lugar de la atrazina que está en la lista 33 sustancias controladas con carácter prioritario en el agua, sin embargo, el uso de la terbutilazina se ha reducido en los últimos años reduciéndose el número de puntos en los que se ha encontrado y también su concentración y la de sus metabolitos.

Curioso también es el caso de la atrazina, herbicida prohibido en 2004, que también fue detectado en algunas muestras en el 2011, mientras que en este estudio únicamente se ha detectado en 4 puntos de muestreo en cantidades muy pequeñas, mientras que sus principales metabolitos o no se han detectado en ningún punto (DIA, DIHA, DEHA y HA) o se ha detectado en un único punto (DEA).

También, el metalaxil y sus productos de degradación fueron detectados en 2011 en unas concentraciones muy altas, ahora en 2017 se han vuelto a detectar, pero en unas concentraciones superiores al límite legal no muy elevadas.

En la figura 21 se muestran las concentraciones de los pesticidas que fueron analizados en los muestreos de junio de 2011 y junio de 2017; se han seleccionado el mismo número de muestras (19 en ambos casos) y se han representado los compuestos que han sido analizados en ambos muestreos. Como puede observarse, existe una disminución tanto del número de compuestos detectados como de las concentraciones medidas. Estas concentraciones son mucho más bajas que en 2011 ya que había pesticidas o productos de degradación que llegaban a los $12 \mu\text{g L}^{-1}$ y ahora solo llegan a los $2 \mu\text{g L}^{-1}$ como máximo.

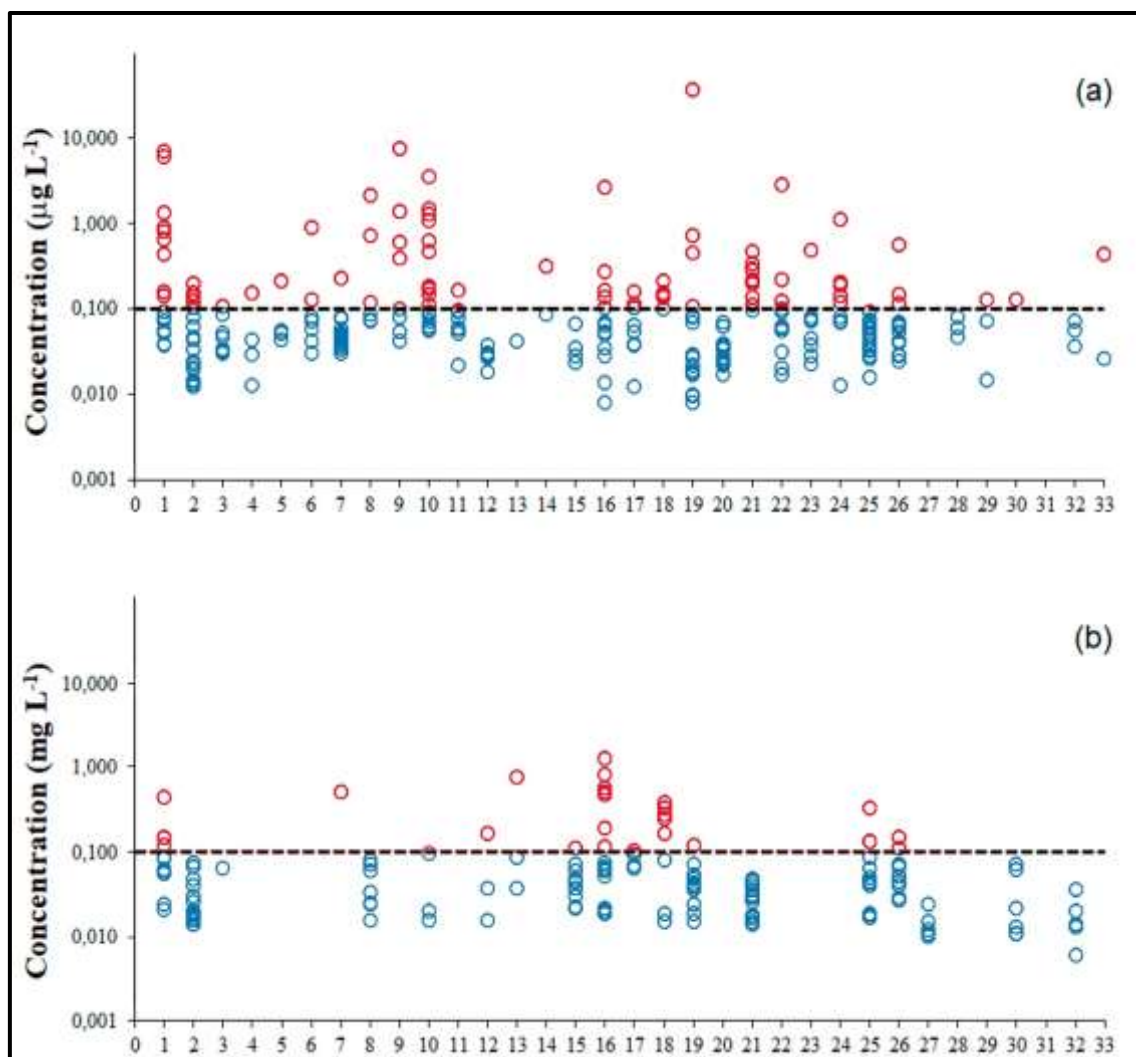


Figura 21. Concentraciones de pesticidas detectados en los muestreos de (a) junio 2011 y (b) junio 2017 en las muestras de aguas naturales analizadas. (Escala logarítmica). Identificación de los compuestos: 1 Terbutilazina; 2 DETBZ; 3 Atrazina; 4 DEA; 5 DIA; 6 Cimoxanilo; 7 Pirimetanil; 8 Ciprodinil; 9 Dimetoato; 10 Fluometuron; 12 Linuron; 13 Pirimicarb; 14 Imidacloprid; 15 Iprovalicarb; 16 Metolaclo; 17 Metalaxil; 18 CGA-92370; 19 CGA-62826; 20 Penconazol; 21 Etofumesato; 22 Miclobutanil; 23 Triadimenol; 24 Flutriafol; 25 Pirimidinol; 26 Tebuconazol; 27 Kresoxin-metil; 28 Nuarimol; 29 Benalaxil; 30 Clorpirifos; 31 Metoxifenocida; 31 Dimetomorf; 32 Azoxistrobin y 33 Trifloxistrobin.

6. CONCLUSIONES

Se analizaron 19 muestras de agua de las cuales 8 eran superficiales y 11 subterráneas en la subzona de Rioja Alta. Se detectaron 43 pesticidas en las muestras analizadas y 20 en concentraciones superiores a $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ al menos en un período de muestreo.

En general, los resultados obtenidos en este trabajo revelaron la presencia de la mayoría de los compuestos estudiados a los diferentes tiempos de muestreo, viéndose afectadas las concentraciones determinadas por el periodo de muestreo, patrón que parece coherente con la aplicación de herbicidas para la preparación inicial de los suelos y la posterior aplicación de fungicidas e insecticidas. Los pesticidas detectados en mayor concentración son los más utilizados en la zona.

Los fungicidas son los pesticidas más encontrados en las muestras de agua y esto se produce puesto que las condiciones climáticas de esta región hacen que el uso de los fungicidas sea muy importante para evitar una reducción o pérdida de la cosecha. Los compuestos encontrados corresponden al estudio de mercado de pesticidas realizado en la zona como metalaxil utilizado para combatir el mildiu, tebuconazol y penconazol utilizados para combatir el oidio, ciprodinil y boscalida utilizado para Botrytis Cinerea.

Respecto a herbicidas e insecticidas el número de pesticidas encontrados es menor. Los herbicidas más encontrados son la terbutilazina utilizado para la preparación del suelo y el oxifluorfen. Respecto a insecticidas el imidacloprid es el más detectado, ya que se suele utilizar en viñedo para la polilla del racimo.

Los resultados indican también una reducción tanto en el número de muestras contaminadas como en las concentraciones de los compuestos determinados, respecto a los valores obtenidos en el trabajo previo de 2011, con la consiguiente mejora en la calidad de las aguas. Sin embargo, sigue siendo necesario implementar estrategias para una aplicación más eficiente de estos compuestos sin el riesgo de contaminación del agua.

7. BIBLIOGRAFÍA

7.1 Artículos

- Álvarez Martín, A.** (2016). Evaluación de la Contaminación de Suelos y Aguas por Pesticidas en Zonas de Viñedo: Diagnóstico y Desarrollo de Estrategias Fisicoquímicas de Prevención y/o Control. Tesis Doctoral.
- El Bakouri, H., Ouassini, A., Morillo, J., Usero, J.,** (2008). Pesticides in ground water beneath Loukkos perimeter, Northwest Morocco. *J. Hydrol.* **348**, 270-278.
- Gobierno de la Rioja,** (2015) Singularidades Hidrogeológicas de las Aguas Subterráneas de La Rioja.
- Gobierno de la Rioja,** (2015) Los acuíferos de La Rioja y sus fuentes.
- Hermosín, M.C., Calderón, M.J., Real, M., Cornejo, J.,** (2013). Impact of herbicides used in olive groves on waters of the Guadalquivir river basin (southern Spain). *Agric. Ecosyst. Environ.* **164**: 229–243.
- Herrero-Hernández E., Pose-Juan E., Álvarez-Martín A., Andrades M.S., Rodríguez-Cruz M.S., Sánchez-Martín M.J.,** (2012). Pesticides and degradation products in groundwaters from a vineyard region: Optimization of a multi-residue method based on SPE and GC-MS. *J. Sep. Sci.* **35**:3492-3500.
- Herrero-Hernández E., Andrades M.S., Álvarez-Martín A., Pose-Juan E., Rodríguez-Cruz M.S., Sánchez-Martín M.J.,** (2013). Occurrence of Pesticides and some of their degradation products in waters in a Spanish wine region. *J. Hydrol.* **486**:234-245
- Hildebrandt, A., Guillamón, M., Lacorte, S., Tauler, R., Barcelo, D.,** (2008). Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). *Water Res.* **42**, 3315-3326.
- Masiá, A., Campo, J., Navarro-Ortega, A., Barceló, D., Picó, Y.,** (2015). Pesticide monitoring in the basin of Llobregat River (Catalonia, Spain) and comparison with historical data. *Sci. Total Environ.* **503-504**, 58-68.
- Momplaisir, G.M., Rosal, C.G., Heithmar, E.M., Varner, K.E., Riddick, L.A., Bradford, D.F., Tallent-Halsell, N.G.,** (2010). Development of a solid phase extraction method for agricultural pesticides in large-volume water samples. *Talanta* **81**, 1380-1386.
- Palma, P., Köck-Schulmeyer, M., Alvarenga, P., Ledo, L., Barbosa, I.R., López de Alda, M., Barceló, D.,** (2014). Risk assessment of pesticides detected in surface water of the Alqueva reservoir (Guadiana basin, southern of Portugal). *Sci. Total Environ.* **488-489**: 208–219.

Sánchez Martín M. J., Sánchez Camazano M. (2014). Instituto de recursos naturales y agrobiología. Los plaguicidas. Adsorción y evolución en el suelo.

7.2 Normativa

Directiva sobre el registro de productos fitosanitarios (91/414/EEC)

Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.

Directiva Europea sobre la potabilidad del agua, Directiva 80/778/EEC, Directiva 75/440/EEC y la Directiva revisada 2006/118/CE relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación.

Directiva 2008/60/CE que estableció una lista de 33 sustancias para ser controladas con carácter prioritario en el ámbito de política de aguas, ambas modificadas en la Directiva 2013/39/UE en la que se añaden a la lista de sustancias sometidas a control 8 contaminantes más y otras cuestiones.

Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE del Consejo y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE.

Real Decreto núm. 3349/83

Real Decreto 1311/2012, de 14 de septiembre, establece el marco de actuación para conseguir un uso sostenible de los pesticidas mediante la reducción de los riesgos y los efectos del uso de estos productos en la salud humana y en el medio ambiente, y el fomento de la gestión integrada de plagas y técnicas alternativas de control, tales como los métodos no químicos.

7.3 Páginas web

AEPLA. Asociación empresarial para la protección de las plantas. <https://www.pythoma.com> (último acceso: 12 de junio de 2019).

Consejo Regulador D.O. Ca Rioja <https://www.riojawine.com/es-es/> (Último acceso 14 junio 2019).

Terralia. Consulta de pesticidas. <https://www.terralia.com/> (último acceso: 18 de junio de 2019).

Decántalo. Características de la D.O. Ca Rioja.

<https://www.decantalo.com/es/blog/denominaciones-de-origen/rioja/las-subzonas-la-d-ca-rioja/> (último acceso: 11 de junio de 2019).

MAPAMA. Estadística anual de consumo de pesticidas en Agricultura 2017. <https://www.mapa.gob.es/es/> (último acceso: 6 de junio de 2019).